

研究生教学用书

教育部研究生工作办公室推荐

化学反应工程分析

Chemical Reaction Engineering Analysis

朱开宏 袁清康 编著

高等教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

化学反应工程分析 / 朱开宏, 袁渭康编著. —北京:
高等教育出版社, 2002. 12
ISBN 7-04-011581-6

I. 化... II. ①朱... ②袁... III. 化学反应工程
IV. TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 079554 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-64054588
社 址	北京市东城区沙滩后街 55 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100009	网 址	http://www.hep.edu.cn
传 真	010-64014048		http://www.hep.com.cn
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷	高等教育出版社印刷厂		
开 本	787×960 1/16	版 次	2002 年 12 月第 1 版
印 张	30.25	印 次	2002 年 12 月第 1 次印刷
字 数	510 000	定 价	41.10 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

郑 重 声 明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》。行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

现公布举报电话及通讯地址：

电 话：(010)84043279 13801081108

传 真：(010)64033424

E-mail: dd@hep.com.cn

地 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮 编：100009

策 划	岳延陆	
责 编	耿承延	杨树东
封面设计	李卫青	
责任绘图	吴文信	
版式设计	史新薇	
责任校对	胡晓琪	
责任印制	韩 刚	

内 容 简 介

本书共分九章，另有前言和后语。前言阐述化学反应工程的研究对象、研究方法和发展前景；第一章是化学反应体系的工程分析，阐述从化学计量学、化学热力学、化学动力学诸方面分析和认识反应过程特征的方法；第二章和第三章讨论均相反应体系的分析方法和混合对反应过程的影响；第四至七章分析气固、气液、气液固等非均相反应过程的处理方法，各类常用工业反应器的特征，阐述根据反应过程化学特征和反应器传递特征确定反应器选型的基本原理，介绍各类反应器数学模型和设计计算方法；第八章和第九章分别介绍复杂反应体系和催化剂失活的反应体系的处理方法和研究进展；后语总结全书，就化学反应工程的几个基本问题阐述了作者的观点。

本书旨在为已具备化学反应工程基础知识的化学工程专业的硕士生提供一本合适的教材，以拓宽他们在化学反应工程领域的知识面，加深他们对化学反应工程基本原理的理解，培养学生分析、解决化学反应器设计、操作和控制中遇到的实际问题的能力。本书在叙述方式上与传统的化学反应工程教材有较大的不同，着重于对过程物理本质和处理方法进行分析，以便举一反三，学以致用。

本书可作为化工及相近专业研究生的教科书，也可供从事化工生产和设计、研究的工程技术人员参考。

序

本书编者于 1995 年在华东理工大学出版社出版了《化学反应工程分析》一书。随后，该书被华东理工大学和其他几个高校用作为研究生教材，反映尚可。

然而当初的版本错误甚众：有作者编写中的疏忽引起的错，更有大量排版中的错误，以致后来我们不得不编印了一份不算太薄的勘误表供读者索取。我们除对此向读者深表歉意以外，还总想有机会来纠正这些排印错误，来弥补我们自己日后所意识到的本书的不足之处。

本书于 2001 年由教育部组织专家审定作为研究生推荐教材，改由高等教育出版社出版。我们深感这是一个很好的机会以了却我们几年来的心愿。朱开宏对全书作了一次比较全面的修正增删，袁渭康则写了“前言”和“后语”。修改后的篇幅比原书增加了约 $1/3$ ，但总的思想还是在于以工程分析为着眼点，对反应工程的原理进行论述。如今读者见到的就是经修改面世的新版本。然而我们还是认为，尽管作者已作了努力试图不留下诸多遗憾，但由于学科在不断发展，作者的水平有限，不足之处当然在所难免。作者恳请读者能不吝笔墨，将批评意见告诉我们，以帮助我们改进。

编 者

2002 年 7 月

符 号 表

下面汇集了本书使用的常见符号，某些专门的符号在使用时定义。

A_R	反应器的传热面积	m^2
a	组分活度	
	组分分率	
	催化剂活性	
	催化剂颗粒的比表面积或单位液相	
	体积的气液界面积	m^{-1}
Bi_m	传质 Biot 数, $\frac{k_g L_p}{D_e}$	
Bi_h	传热 Biot 数, $\frac{h L_p}{\lambda}$	
c_A, c_B, c_i	组分 A、B、i 的物质的量浓度	$kmol/m^3$
c	浓度向量	$kmol/m^3$
c_p	比定压热容	$kJ/(kg \cdot K)$
Da_I	第一 Damköhler 数 定义见第二章	
Da_{II}	第二 Damköhler 数 定义见第四章	
D_A, D_B	组分 A、B 的分子扩散系数	m^2/s
D_e	催化剂颗粒内的有效扩散系数	m^2/s
D_{ea}, D_{er}	固定床反应器的轴向有效扩散系数	
	和径向有效扩散系数	m^2/s
d_p	颗粒直径	m
d_t	反应器内径	m
E	活化能	$kJ/kmol$
	气液反应中的液相增强因子	
$E(\tau)$	停留时间分布密度函数	s^{-1}
F	单位横截面积的质量流量	$kg/(m^2 \cdot s)$
$F(\tau)$	停留时间分布函数	
f	组分逸度	
	量纲为一浓度 (对比浓度)	
G_m	摩尔吉布斯自由能	kJ/mol

H	亨利常数	$\text{m}^3 \cdot \text{Pa} / \text{kmol}$
ΔH	反应热	kJ / kmol
Ha	八田数, 定义见第六章	
h	气膜传热系数	$\text{kJ} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$
J_A	气相组分 A 通过液膜的传质通量	$\text{kmol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$
J_D	传质 J 因子	
J_H	传热 J 因子	
K	化学平衡常数	
K	反应速率常数矩阵, 一级反应	s^{-1}
K_A, K_B	双曲线型动力学模型中组分 A、B 的吸附平衡常数	
K_{bc}	鼓泡流化床中气泡相和气泡云相之间的交换系数	s^{-1}
K_{ce}	鼓泡流化床中气泡云相和乳化相之间的交换系数	s^{-1}
k	反应速率常数, 一级反应	s^{-1}
k_0	Arrhenius 方程中的频率因子, 一级反应	s^{-1}
k_g	从气相到固体颗粒外表面或气液界面的传质系数	$\text{kmol} / (\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$
k_l	液相传质系数	m / s
k_{10}	液相物理传质系数	m / s
L	反应器轴向长度	m
Le	Lewis 数, $\frac{\lambda}{c_p \rho D}$	
L_p	颗粒特征尺寸	m
m_c	催化剂质量	kg
m_R	反应物料质量	kg
\overline{M}_r	平均相对分子质量	kg / kmol
N	传热数, 定义见第二章	
	固定床反应器参数灵敏性判别准数, 定义见第五章	
N_A, N_B	组分 A、B 反应的物质的量	kmol
n	反应级数	

Pe	Péclet 数, $\frac{uL}{D_{\text{ea}}}$	
Pr	Prandtl 数, $\frac{c_p\mu}{\lambda}$	
p	压力	Pa
p_A, p_B	组分 A、B 的分压	Pa
p_t	总压	Pa
Q	传热速率	$\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
Q_g	反应器放热速率	kJ/s
Q_r	反应器移热速率	kJ/s
q_n	摩尔流量	kmol/s
q_V	体积流量	m^3/s
R	摩尔气体常数	
	循环比	
Re	Reynolds 数, $\frac{u\rho d}{\mu}$	
r	径向半径	m
r_A	组分 A 的反应速率	$\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
S	固定床反应器参数灵敏性判别准数, $\beta \in$ 定义见第五章	
Sc	Schmidt 数 $\frac{\mu}{\rho D}$	
Se	反应选择性	
S_{wh}	重时空速	$\text{kg}/(\text{kg} \cdot \text{h})$
T	热力学温度	K
ΔT_{ad}	绝热温升	K
t	时间	s
t_r	特征反应时间	s
t^*	固体颗粒完全转化所需时间	s
U	总传热系数	$\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$
u	线速度	m/s
V_R	反应器体积	m^3
x_A	组分 A 的转化率	
Y_P	产物 P 的产率	
y_A	组分 A 的摩尔分数	

z	轴向坐标	m
α	液相总体积和液膜体积之比	
	鼓泡流化床中气泡尾迹体积与气泡 体积之比	m^3/m^3
β	化合物中某元素的原子数	
	量纲为一绝热温升	
	量纲为一最大外部温升, $\frac{(-\Delta H)c_{\text{Ab}}}{\rho c_p T_b} \left(\frac{\lambda}{c_p \rho D} \right)^{-\frac{2}{3}}$	
β_{ex}	量纲为一外部温升, $\beta_{\text{ex}} \eta_e Da$	
$\bar{\beta}_{\text{ex}}$	发热函数, $\frac{D_e(-\Delta H)c_{\text{As}}}{\lambda T_s}$	
β_{in}	量纲为一内部温升, $\beta_{\text{in}}(1 - \eta_e Da)$	
$\bar{\beta}_i$	量纲为一最大内部温升, $\frac{D_e(-\Delta H)C_{\text{Ab}}}{\lambda T_b}$	
$\bar{\beta}_{\text{in}}$	传质 Biot 数和传热 Biot 数之比	
γ_b	液膜厚度	m
δ	流化床中气泡体积和床层体积之比	
ϵ	量纲为一活化能 $\frac{E}{RT_0}$	
	迭代计算的收敛精度	
	空隙率	
ϵ_l	持液量	m^3/m^3
ζ	量纲为一反应时间	
η	气固相催化反应中的催化剂效率因子	
	气液相反应中的液相有效利用率	
	催化剂外部效率因子	
η_e	催化剂内部效率因子	
η_i	量纲为一温度	
θ	对比停留时间	
λ	导热系数	$\text{kW}/(\text{m} \cdot \text{K})$
λ_{ea}	固定床反应器轴向有效导热系数	$\text{kW}/(\text{m} \cdot \text{K})$
λ_{er}	固定床反应器径向有效导热系数	$\text{kW}/(\text{m} \cdot \text{K})$
μ	化学势	
	动力粘度	$\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$
ξ	反应进度	

	对比长度, $\frac{z}{L}$	
ρ	密度	kg/m ³
	对比径向距离, $\frac{r}{R_0}$	
ρ_m	摩尔密度	mol/m ³
ν	化学计量系数	
σ^2	方差	
τ	反应器平均停留时间	
Φ	修正 Thiele 模数, 对一级反应 $L_p \sqrt{\frac{k}{D_e}}$	
ϕ	Thiele 模数, 对一级反应 $R_0 \sqrt{\frac{k}{D_e}}$	
下标		
A、B	组分 A、B	
a	轴向	
	床层	
B		
b	主体, 流化床中气泡相	
c	固体未反应核, 流化床中气泡云相	
e	化学平衡 外部 流化床中乳化相	
g	气体	
i	界面、内部 组分编号	
j	反应编号, 组分编号	
l	液相	
mf	临界流化状态	
obs	表观	
r	径向	
s	定态、固体表面	
t	极限流化状态	
0	初始或进口状态	
上标		
\ominus	标准态符号	
k	迭代次数	

前 言

化学反应工程是化学工程学科的一个重要分支。经历了大约半个世纪的发展，化学反应工程已成为四肢健全、羽毛丰满的成熟学科了。

但是“成熟”二字有时也含贬义，即有已近暮年之意。在高科技受到人们特别重视的今天，化学工程被归入传统学科一类。“传统”可理解为是“新兴”的反义词，其含义大体是，经过一段时间发展的传统学科，其前景已远不如那些新兴学科了。

但不论成熟也罢，传统也罢，一门学科一旦形成，它总会顽强地表现出自己的生命活力，何况化学反应工程直接关系到用好资源，保护好环境，与国计民生关系密切，又是生物工程和材料科学等的重要基础，据此，我们可以认为化学反应工程还是会发展，会进一步深化的。

1. 化学反应工程——化学工程学科发展里程的一个标志

普遍认为，化学工程学科的发展始自 19 世纪末。早期化学工程学科的工业背景是化学工业（可能还有冶金工业），显然今天我们的理解已绝非仅限于此。今天的化学工程，已成为过程工程的核心。

在发展的早期，化学工程简单地被看作是单元操作，仅限于物理过程，并不包括化学反应工程这一独立的分支。原因显然并不在于化学工业不涉及化学反应，而是由于当时还没有把伴有化学反应的过程提炼为一门学科的科学基础。单元操作就方法而言，主要是归纳法，即把物理量归纳为量纲为一的数，并用实验关联其关系。对伴有化学反应的过程，由于多数具有很强的非线性性质，归纳法已不适用，但当时还缺少知识的积累，也还没有进行数值分析的必要工具——计算机，因而不得已而将伴有化学反应的过程排除在化学工程学科的范围之外。这一阶段一直延续到大约 20 世纪的五六十年代。这一阶段被学术界公认为化学工程发展的第一个里程。

学术界普遍认为，化学工程发展的第二里程始于 20 世纪 60 年代初，那时出现的传递过程成为一个单独的学科分支。事实上化学反应工程作为一个重要的学科分支也几乎在那时同时形成，共同标志着化学工程学科发展进入第二个里程。第二里程与第一里程有着明显的区别：

(1) 观察问题的尺度从单元操作的设备尺度（如塔、热交换器、塔板）转入液滴、气泡、颗粒尺度，也就是更深入到过程的本质行为。

(2) 计算技术的迅速普及已使原来无法解决的非线性分析成为可能。从而传统的归纳法已不再是主要可用的研究方法，而代之以演绎法为基础的模型方法。显然，对传质传热和流体流动等基础知识的大量积累在第一里程向第二里程的过渡中起了重要作用。

化学工程是一门传统学科。化学反应工程虽是一门相对年轻的学科分支，但总体上毫无疑问地应属于传统学科。当然，传统学科仍应深化和发展，包括学科的完善、拓展，以及与其他学科不断的交叉并形成新的研究方向。自从化学工程学科的第二里程形成以来，近半个世纪已经过去，出现学科的某些老化也在情理之中。关键的问题是如何不断使传统学科滋生新的活力。我们相信，作为国民经济重要支柱的过程工业的学科基础，作为生物工程和材料科学的支撑学科，化学工程的重要性绝不能低估，其中化学反应工程是一个关键的分支。

国际学术界十分重视化学工程学科的前途。最早系统研究化学工程前沿的可能是 1988 年美国国家研究委员会编写的那份研究报告^[1]。人们也十分重视什么是化学工程的第三里程，虽然至今尚无定论，但也已提出了一些有前瞻性的观点。“里程”毕竟是有回顾性质的，就像我们当初也不见得已意识到第一里程和第二里程的到来。重要的是，我们这些同行对该学科的发展应保持足够的敏感，尽可能使我们的工作处在前沿。

2. 化学反应工程：理论体系和实用化方法

化学反应工程的传统内容包括化学动力学，混合与返混，催化剂外部和内部的传热和扩散，相内外的传递，反应器的稳定性和参数的敏感性，以及后来得到延伸的反应器的控制和优化。复杂反应系统的简化处理方法，如集总方法等，也曾为石油化工这样的复杂对象起了重要作用。

本书作者对化学反应工程学科的理解是，经过约半个世纪的发展，它已形成了自己完整的学科体系：有特色的理论基础和有效的实验研究方法，以及关于处理复杂实际反应系统的指导思想等。目前存在的问题中，最突出的可能是化学反应工程的理论几乎都建立在最简单的反应体系的简化假定之上，这些简化假定与复杂的实际过程相去甚远。虽然也为如何处理实际反应体系作了种种努力，但总似不足。一方面我们承认目前还没有足以把实际反应体系进行详尽描述的能力，另一方面恐怕也应认识到不见得有必要一定要做到这一点，因为正确运用这些在简化假定基础上建立起来的理论，加上我们已掌握了在充分理解理论基础上的判断、鉴别和处理问题的能力、方法和技巧，通过合理有效且有针对性地组织实验工作，是可以解决绝大多数实际问题的。

与任何学科领域一样，化学反应工程作为一门工程学科，其理论体系

首先是以建立各种变量之间严格定量关系为基点的。众多的化学反应工程研究工作者为此作了十分出色的工作，使得我们今天看到的本学科在理论上是如此完善。例如，反应过程的非线性性质是反应工程中表现得非常突出的一个问题。这主要是由于反应体系速率与温度之间所存在的十分复杂的非线性关系。正因为过程的非线性性质，系统行为就显得捉摸不定：不但不能外推，甚至连内插都可能会有问题。人们几乎用尽了非线性分析中最有效的方法于化学反应工程，其结果令人赞叹不已。但这些理论研究结果的直接应用却有相当困难，理由已如上述，就是我们所遇到的实际过程远较理论研究时所作的假定要复杂，或者有些参数的准确确定基本上是不可能的。当然我们绝不是由此低估理论的意义，相反，我们认为理论是如此重要，也只有你在充分地理解反应工程，有能力灵活地运用理论的前提下，才能建立正确的工作方法论，以解决各种千差万别的实际工程问题。

因而我们曾经把化学反应工程从学科到应用归纳为“科学，技术和艺术”^[2]。科学是指从各种尺度研究化学反应和传递过程相互影响所获得的客观规律的认识。技术则是指解决实际工程问题时形成的各种比较成熟的方法，如催化剂制备技术，各种反应动力学实验技术和技巧，冷模实验技术和流体均布技术等。艺术则指在反应工程理论指导下，充分利用具体过程的特殊性，处理千变万化的实际问题的技巧，如简化与分解，一定条件下的线性化，因素的敏感性分析等，正因为这是将复杂问题简化处理却不导致明显偏离过程本质与特征的工作方法，它更加依赖于研究者的经验、才干、素养，甚至灵感，需要大胆的构思和想象^[3]，有点像艺术家作素描或印象处理时的情景。

回到本书的写作宗旨，正因为上面说到的种种关系，我们不重细微的理论分析和周到的内容罗列，而重“分析”，也以此二字定名本书。

3. 化学反应工程——深化和延拓

任何学科，不论是传统学科或新兴学科，都有不断深化的需要。任何人都不能说作为传统学科的化学工程已到了不再需要发展的境地。事实上我们确也碰到诸多问题亟须深化认识。以常见的多相反应系为例，至今还有不少问题显得扑朔迷离，难以预测，而这些却是相当有实用价值，且颇为常见的。但这些都还属于传统化学反应工程的范围。

同样十分重要的是，传统外的技术领域与化学反应工程的关系十分密切，使本学科广有用武之地。且不说早已为人们所知的半导体制备技术中广泛采用的典型化学反应技术——化学气相淀积（CVD）法，化学反应工程的应用，特别是在材料科学和生物工程中的应用不胜枚举，有十分

诱人的前景。化学反应工程传统上作为过程工程支撑的另一个话题似乎不得不在此一提。在市场经济迅速发展的今天，“市场”这一名词已愈来愈多地被人们提及和议论，市场也必然影响到学科方向。市场问题，必然牵涉到消费者。作者认为，信息业近年来受人重视，关键之处就是该行业不断向市场推出新的产品，而这些产品正是消费者所需要的，受最终用户欢迎的。与其相比，应该承认以化学工业为代表的传统过程工业确实望尘莫及。几年前，国际学术界就有人提到化学工程应该从过程导向向产品导向发展，也正因为是看到了这一点。

由此提出的一个问题是，化学反应工程原是一个以过程导向的学科，对于产品工程能有多少贡献？如果我们回过头来再读一遍 1988 年的那份战略报告^[1]，我们就会发现，实际上那时已把问题提得很清楚了：我们已不宜坚守传统的过程工程范围，而着眼于一些传统外的问题；化学工程应更多地面向科学（化学），借助科学来找研究方向；与其他学科的交叉的领域势必是最有前途的，如界面现象等。我们的理解是

(1) 随着学科的发展，有一个趋势十分明显，也就是考察现象的尺度必然是愈来愈小。上面所说化学工程从第一里程进入第二里程的一个标志就是观察尺度从设备尺度转向滴、泡、颗粒尺度。当我们还在思索第三里程究竟是什么的时候，我们应该注意到观察工具已允许我们着眼于更细小的，更靠近事物本质的尺度——纳米尺度，分子簇尺度，甚至分子原子尺度。事实是我们已得益于此，如在纳米碳纤维制备中的形貌控制正是需要得益于将观察尺度变得很小。高分辨率电镜提供了极好的观察手段。

(2) 只限于对一般的化学反应过程进行研究并得到应用的想法已不能适应，而应针对性地与一些专门的产品或专门的技术的研究交叉起来，如应特别重视与材料科学、生物工程与环境工程的交叉。可以说这方面我们将会十分广阔的施展余地。如在极端条件下，利用聚合物性质的变化对其进行化学接枝的技术是对大宗产品利用的一项补充，可以增加有特殊性能的产品品种。

大宗化学品的制备技术历来是化学工程的研究重点，但现在形势显然起了很大的变化。多品种小批量的产品必将愈来愈受重视。在西方发达国家，很多大宗产品已趋饱和，并且受到了资源和环境的限制，不可能有多大的发展，而各种产量较少的专用品却正在大量发展之中。在未来的年代里，必然会在药物和营养品，农用化学品等方面有大的发展。

学科的界限多是比较模糊的，或互相渗透的，特别是到了高度发展的阶段更是如此。我们已大可不必拘泥于我们的某一项知识是从物理书

来的或是从化学书上来的，重要的是正确理解知识和正确掌握方法。当一位学者的学识和修养已是炉火纯青时，相信他已说不清用来解决问题的某一种方法来自何方，可能是数学的，化学的，也许是经济的，或是艺术的。这意思就是，我们今天在学习某一门知识的时候，更多地应把注意力集中在方法、理念和思想，而不在这项内容是否属于化学反应工程的范围。

说了这些，再回到本书的写作宗旨。传统上有那么多问题，有的已解决好，有的还未能解决，有那么多内容，在文献上更不知可以找到多少，又有那么多有待发掘、开拓和研究的，我们这本薄薄的书又能给予读者多少？我们只是试图借内容，讲分析；借细节，讲理念；借问题，讲方法。希望读者能在理解内容的基础上，更重要的是了解分析问题的方法，也希望读者能在理解内容的基础上，更重要的是了解分析问题的方法，也希望读者能带着这样的观念去阅读本书，也许会稍有帮助。

参考文献

[1] National Research Council. Frontiers of Chemical Engineering. National Academy Press, 1988

[2] 袁渭康 郭慕孙. Reactor Engineering: Science, Technology, and Art. Ind Eng Chem Research, 1997, 36(8) : 2910

[3] 陈敏恒 袁渭康. 工业反应过程的开发方法. 北京：化学工业出版社, 1985

目 录

前言	I
第一章 化学反应体系的工程分析	1
第一节 反应体系的化学计量学分析	2
一、化学计量方程	2
二、独立反应和独立反应数	3
三、独立反应数概念的应用	9
四、复杂反应体系的化学计量学分析	13
第二节 反应体系的化学平衡分析	17
一、化学平衡分析的意义	18
二、单一反应体系的化学平衡分析	19
三、复杂反应体系的化学平衡计算	23
第三节 工程反应动力学及其数学描述	29
一、反应速率和特征反应时间	30
二、幂函数型动力学方程	32
三、双曲线型反应动力学方程	36
四、两类反应动力学方程的评价	40
第四节 工程反应动力学的实验研究方法	42
一、反应动力学实验研究的决策	42
二、反应动力学实验研究结果的表达方式	44
三、实验反应器	46
四、实验的规划和设计	52
五、实验数据处理	53
六、序贯实验设计	59
参考文献	65
习题	67
第二章 理想均相反应器分析	70
第一节 理想间歇反应器	71
一、间歇反应器的物料衡算和能量衡算方程	71
二、末期动力学和配料比的影响	75
三、间歇反应器的最优反应时间	79
第二节 理想连续流动反应器	82

一、活塞流反应器	82
二、全混流反应器	88
第三节 全混流反应器的热稳定性	92
一、热稳定性的基本概念	92
二、全混流反应器热稳定性的定态分析	94
三、全混流反应器热稳定性的动态分析	98
四、全混流反应器的开车	107
参考文献	109
习题	109
第三章 化学反应器中的混合现象	115
第一节 宏观混合与微观混合	115
第二节 返混及其对反应的影响	118
一、理想流动反应器的比较	118
二、理想反应器的组合和操作方式的选择	121
第三节 非理想连续流动反应器	128
一、分散模型	128
二、多级全混釜串联模型	131
第四节 物系聚集状态对化学反应的影响	137
一、反应物系的混合状态	137
二、聚集状态对简单反应转化率的影响	139
三、聚集状态对复杂反应选择性的影响	144
第五节 化学反应器的预混合问题	146
一、预混合对反应结果的影响	146
二、反应过程开发中混合方式的选择	149
第六节 混合对聚合反应器选型的影响	152
一、聚合反应的特点	152
二、返混对聚合物分子量分布的影响	153
三、微观混合对聚合物分子量分布的影响	155
参考文献	159
习题	160
第四章 气固相反应和反应器分析	163
第一节 本征动力学与表观动力学	164
第二节 外部传递对气固相催化反应过程的影响	166
一、等温外部效率因子	166
二、非等温外部效率因子	172
三、外部传递对复杂反应选择性的影响	176
四、外部传递引起的催化剂颗粒的多重定态	181
第三节 内部传递对气固相催化反应过程的影响	182

一、等温条件下的内部效率因子	183
二、非等温条件下的内部效率因子	192
三、内部传递对复杂反应选择性的影响	196
四、催化剂的工程设计	199
第四节 外部传递和内部传递的综合影响	206
一、等温条件下的总效率因子	206
二、非等温条件下的总效率因子	209
三、反应相内外的温度梯度分布	211
第五节 流固相非催化反应过程	213
一、基本特征	214
二、一般模型	216
三、缩核模型	220
第六节 气固相反应器的分类和选型	227
一、固定床反应器	228
二、流化床反应器	230
三、移动床反应器	235
四、气固相反应器的选型	235
参考文献	241
习题	242
第五章 气固相反应器的模型化	247
第一节 反应器数学模型方法概述	247
一、数学模型方法的特征和工作步骤	247
二、反应器数学模型的分类	248
三、建立反应器数学模型的方法	250
第二节 固定床反应器的数学模型	257
一、拟均相基本模型(A-I)	258
二、拟均相轴向分散模型(A-II)	259
三、拟均相二维模型(A-III)	260
四、考虑颗粒界面梯度的活塞流非均相模型(B-I)	262
五、考虑颗粒界面梯度和颗粒内梯度的活塞流非均相模型(B-II)	263
六、非均相二维模型(B-III)	264
第三节 拟均相一维模型的求解(常微分方程模型的求解)	265
一、常微分方程初值问题	266
二、常微分方程两点边值问题	273
第四节 拟均相二维模型的求解	282
第五节 固定床反应器的热特性	289
一、绝热固定床反应器的多重定态和热稳定性	289
二、列管式固定床反应器的热稳定性	291

三、固定床反应器的整体稳定性	295
四、列管式固定床反应器的参数敏感性	296
五、自热式固定床反应器	299
第六节 流化床反应器的模型化	303
一、鼓泡流化床的数学模型	303
二、循环流化床或提升管反应器的模型化	311
参考文献	312
习题	314
第六章 气液相反应和反应器分析	319
第一节 气液相反应动力学	319
一、气液反应过程的基本方程	319
二、拟一级不可逆反应	322
三、不可逆飞速反应	325
四、二级不可逆反应	328
第二节 气液相反应器的分类和选型	330
一、填料塔	331
二、喷洒塔	332
三、板式塔	332
四、鼓泡塔	333
五、通气搅拌釜	334
六、气液反应器的选型	335
第三节 气液相反应器的设计计算	337
一、填料塔的设计计算	338
二、鼓泡塔的设计计算	341
三、通气搅拌釜的设计计算	345
参考文献	348
习题	349
第七章 气液固三相反应和反应器分析	352
第一节 气液固三相反应动力学	352
第二节 气液固三相反应器的分类和选型	357
一、滴流床反应器	359
二、淤浆反应器	360
三、三相反应器的选型	360
第三节 三相反应器的计算	361
一、半间歇三相反应器的设计计算	362
二、连续三相反应器的设计计算	365
参考文献	370
习题	371

第八章 复杂反应体系的动力学分析	374
第一节 单分子可逆反应网络的动力学分析	375
一、Wei-Prater 法的实质	375
二、单分子可逆反应体系的几何特征	378
三、速率常数矩阵的特征方向	380
四、自然体系和特征体系之间的组成变换	383
五、特征根的确定和反应速率常数的计算	386
六、单分子可逆反应体系的一种工程模型	391
第二节 复杂反应体系的集总动力学模型	392
一、集总动力学模型的概况	392
二、一个实例:催化裂化集总动力学模型	393
三、集总方法的理论分析	400
四、实际集总的一般原则	407
参考文献	409
习题	410
第九章 催化剂失活	413
第一节 催化剂失活的机理	413
一、中毒	413
二、烧结和热失活	415
三、污染	417
第二节 催化剂失活的数学描述	417
一、失活动力学方程	418
二、独立失活的载流时间理论	422
第三节 独立失活催化反应器的计算	428
一、固定床反应器	429
二、并流移动床反应器	430
三、流化床反应器	430
第四节 具有复杂失活机理的固定床催化反应器	433
一、具有复杂失活机理的固定床反应器的数学模型	433
二、具有复杂失活机理的绝热固定床反应器的动态行为	434
三、案例分析:可变床层高度固定床反应器	436
参考文献	441
习题	442
后语	445
参考文献	458

第一章 化学反应体系的工程分析

工业反应过程的开发和反应器的设计、操作及控制均是以正确地把握所研究的特定反应体系的基本特征为基础的。化学工程师应根据反应特征通过正确选择反应器的型式、结构尺寸、操作条件和控制方案力求在反应器内形成一种比较适宜的浓度分布和温度分布，使反应器的运行尽可能达到安全、高效、低耗的目标。

一个反应体系的主要特征至少包括以下三个方面：

(1) 化学计量学——研究反应过程中发生的反应情况，是简单反应还是复杂反应，对同时发生多个反应的复杂反应，研究这些反应之间的相互关系是怎样的，是并联的还是串联的，以及每一反应中各组分变化量之间的相互关系。

(2) 化学热力学——研究反应过程中的能量转化和反应体系的平衡性质。反应过程中最常见的能量转化是化学能和热能之间的相互转化，即反应的热效应，反应是放热的还是吸热的，反应热效应的大小对反应器的选型和操作条件的选择都有重要影响。在电化学反应过程中还会遇到化学能和电能之间的相互转化。反应体系的平衡性质包括化学平衡和相平衡，反映了过程所能达到的极限状态，通过合理选择反应器的型式和操作条件使平衡向有利方向移动是反应过程开发中需要考虑的一个重要问题。

(3) 反应动力学——研究反应进行的速率以及温度、浓度等因素对反应速率的影响。反应速率不仅是决定反应器尺寸的主要因素，在存在副反应的过程中，反应的选择性亦由主副反应速率的相对大小决定。在非均相反应过程中，相间传质和传热将会改变反应实际进行场所的浓度和温度，从而影响反应的速率和选择性，也需进行考察。

利用文献和手册中的资料和数据，有时即可对反应体系的化学计量学特征和化学热力学特征进行初步分析。即使在文献和手册中不能查到有关数据，也可用各种基团贡献法进行估算。因此，如需要，在反应过程开发之初就应进行这种分析，以及时把握反应体系的某些重要特征，例如反应是否可逆，反应热效应的大小等。

然而为了把握反应体系的化学动力学特征，通常需进行专门设计的

实验研究。在多数情况下，实验结果将用详简不同的动力学模型表述。

本章将从上述三个方面来探讨化学反应体系的特征以及进行工程分析的方法。

第一节 反应体系的化学计量学分析

在化学反应过程中，反应物系中各组分量的变化必定服从一定的化学计量关系。这不仅是进行反应器物料衡算的基础，而且对确定反应器的进料配比、产物组成，以至工艺流程的安排，也可能具有重要意义。

例如以煤或焦炭为原料制造甲醇时需先用水蒸气和氧气使煤气化，制得合成气。通过化学计量学分析可知，在无剩余反应物和热平衡的条件下，随进料配比的_{不同}，合成气中氢气摩尔分数的变化范围为 31.4% (CO₂ 摩尔分数为零)~60.9% (CO 摩尔分数为零)^[1]。而甲醇合成反应的化学计量学分析^[2]则要求合成气中 H₂ 与 CO 和 CO₂ 摩尔分数之比应满足

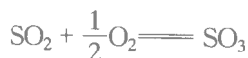
$$\frac{x_{H_2}}{x_{CO} + 1.5x_{CO_2}} = 2 \sim 2.05$$

由上述两个反应过程的化学计量学分析可知，以煤为原料制造甲醇时，气化所得的合成气中 CO、CO₂ 必定是过量的。因此，在这一生产过程中，必须设置脱碳(CO₂)工序。

对只存在单一反应的体系，化学计量学分析可直接应用倍比定律。而对存在多个反应的体系，问题要复杂得多，必须借助下面介绍的以线性代数为基础的方法。

一、化学计量方程

化学计量方程表示化学反应过程中各组分消耗或生成量之间的比例关系。如二氧化硫氧化反应的化学计量方程为



表示转化 1 mol 的 SO₂ 生成 1 mol 的 SO₃ 消耗 0.5 mol 的 O₂。

对一般情况，设在一反应体系中，存在 n 个反应组分 A_1, A_2, \dots, A_n ，它们之间进行一个化学反应，根据质量衡算原理，反应物消失的质量必定等于反应产物生成的质量，其化学计量方程可用如下通式表示。

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots + \nu_n A_n = 0 \quad (1.1)$$

或

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0 \quad (1.2)$$

式中 ν_i 为组分 A_i 的化学计量系数, 对反应物 ν_i 取负值 对反应产物 ν_i 取正值。例如, 对二氧化硫氧化反应, 若令 $A_1 = \text{SO}_2$ 、 $A_2 = \text{O}_2$ 、 $A_3 = \text{SO}_3$ 则其化学计量方程可改写为

$$A_3 - A_1 - 0.5 A_2 = 0$$

当反应体系中发生多个反应时, 对每一个反应都可写出其化学计量方程。设在上述包含 n 个组分的反应体系中共存在 m 个化学反应 其化学计量方程可写成:

$$\sum_{i=1}^n \nu_{ji} A_i = 0 \quad j = 1, 2, \cdots, m \quad (1.3)$$

式中 ν_{ji} 为第 j 个反应中组分 A_i 的化学计量系数。式 1.3 即相当于:

$$\begin{aligned} \nu_{11} A_1 + \nu_{12} A_2 + \cdots + \nu_{1n} A_n &= 0 \\ \nu_{21} A_1 + \nu_{22} A_2 + \cdots + \nu_{2n} A_n &= 0 \\ \cdots \quad \cdots & \\ \nu_{m1} A_1 + \nu_{m2} A_2 + \cdots + \nu_{mn} A_n &= 0 \end{aligned} \quad (1.4)$$

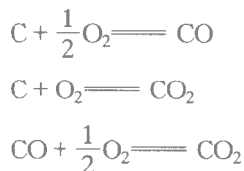
或用矩阵形式表示为

$$\mathbf{vA} = \begin{pmatrix} \nu_{11} & \nu_{12} & \cdots & \nu_{1n} \\ \nu_{21} & \nu_{22} & \cdots & \nu_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \nu_{m1} & \nu_{m2} & \cdots & \nu_{mn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_n \end{pmatrix} = 0 \quad (1.5)$$

式中 \mathbf{v} 称为化学计量系数矩阵, \mathbf{A} 为组分向量。

二、独立反应和独立反应数

在一个存在多个反应的复杂反应体系中, 常常可以发现其中某些反应的化学计量方程可以由其他反应的化学计量方程的线性组合得到, 即这些反应在化学计量学上并不都是独立的。例如, 碳的燃烧过程中会发生以下反应:



显然，第一个反应与第三个反应相加即可得到第二个反应，因此这三个反应并不都是独立的。但若从这三个反应中剔除一个反应，例如第三个反应，则剩下的两个反应中的任一个都不能由另一个反应的线性组合得到，即它们是互相独立的。

在 m 个同时发生的反应中，若每一个反应的计量方程都不能由其他反应的计量方程的线性组合得到，则称这 m 个反应是相互独立的。 m 个同时发生的反应相互独立的一般判别准则可以叙述如下：若不可能找到一组不同时为零的 λ_j 使得

$$\sum_{j=1}^m \lambda_j \nu_{ij} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.6)$$

成立，则这些反应 $\sum \nu_{ji} A_i = 0 (j = 1, 2, \dots, m)$ 被称为是互相独立的。在一个反应体系中，互相独立的反应的最大个数称为该反应体系的独立反应数。

当仅关心反应体系的初始状态（如反应器进口状态）和终了状态（如反应器出口状态），而不关心过程进行的具体历程和速率时，利用独立反应和独立反应数的概念，往往可使反应体系的物料衡算和能量衡算大为简化。但独立反应概念的意义仅限于化学计量学上，未选作独立反应的反应并不是不存在的，当考察反应过程进行的速率时，必须计及所有实际发生的反应，而不仅仅是独立反应。

对碳的燃烧这样比较简单的反应体系，凭直觉即不难知道其独立反应数为 2。但对反应组分和化学反应数目均较多的复杂体系，很难凭直觉确定独立反应数，而必须借助下面介绍的数学方法。

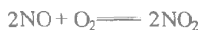
1. 化学计量系数矩阵法

这种方法适用于根据化学知识能够写出各反应组分间可能存在的反应的化学计量式，即化学计量系数矩阵已知情况。若令化学计量系数矩阵中的第 j 个行向量为 \mathbf{v}_j ，式 1.6 即可改写为

$$\sum_{j=1}^m \lambda_j \mathbf{v}_j = 0 \quad (1.7)$$

因此独立反应数也就是化学计量系数矩阵中独立的行向量数。由线性代数知识可知，矩阵中独立行向量（或列向量）数即为矩阵的秩。所以，一反应体系的独立反应数即为它的化学计量系数矩阵的秩。对反应体系的化学计量系数矩阵进行初等变换，确定其秩，即可确定该反应体系的独立反应数，并选择一组独立反应。

例 1-1 氨氧化过程中可发生下列反应；

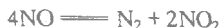


请用化学计量系数矩阵法确定该反应体系的独立反应数，并写出一组独立反应。

解：写出上述反应体系的化学计量系数矩阵，然后进行初等变换，确定其秩

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{cccccc} \text{NH}_3 & \text{O}_2 & \text{NO} & \text{H}_2\text{O} & \text{N}_2 & \text{NO}_2 \end{array} \\
 \begin{pmatrix} -4 & -5 & 4 & 6 & 0 & 0 \\ -4 & -3 & 0 & 6 & 2 & 0 \\ -4 & 0 & -6 & 6 & 5 & 0 \\ 0 & -1 & -2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & -2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} -4 & -5 & 4 & 6 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & -4 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 5 & -10 & 0 & 5 & 0 \\ 0 & -1 & -2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & -2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix} \Rightarrow \\
 \begin{pmatrix} -4 & -5 & 4 & 6 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 5 & -10 & 0 & 5 & 0 \\ 0 & -1 & -2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & -2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} -4 & -5 & 4 & 6 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4 & 0 & 1 & 2 \end{pmatrix} \Rightarrow \\
 \begin{pmatrix} -4 & -5 & 4 & 6 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

可见，化学计量系数矩阵的秩为 3 即独立反应数为 3，一组独立反应为



2. 原子矩阵法

这种方法可用于反应体系中存在哪些反应以及这些反应的化学计量方程是什么均不清楚，而只知道反应体系中存在哪些组分的场合。原子矩阵法的理论基础是：在反应过程中，虽然各元素的原子可以重新组合，但每一种元素的原子数目在反应前后是不变的。

设反应体系中含有 n 个反应组分 A_1, A_2, \dots, A_n 这些组分共包含 l 种元素。令 β_{ki} 为组分 A_i 中第 k 种元素的原子数， N_{i0} 为反应前组分 A_i 的物质的量 则反应前第 k 种元素原子的物质的量 b_{k0} 为

$$b_{k0} = \sum_{i=1}^n \beta_{ki} N_{i0} \quad k=1, 2, \dots, l \quad (1.8)$$

若反应后组分 A_i 的物质的量为 N_i 则反应后第 k 种元素的原子物质的量为：

$$b_k = \sum_{i=1}^n \beta_{ki} N_i \quad k=1, 2, \dots, l \quad (1.9)$$

因为 $b_k = b_{k0}$ ，所以式 1.8 减式 1.9 可得：

$$\sum_{i=1}^n \beta_{ki} \Delta N_i = 0 \quad k=1, 2, \dots, l \quad (1.10)$$

式 (1.10) 为含 n 个未知量和 l 个方程的线性方程组，可写成如下矩阵形式：

$$\begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \cdots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \cdots & \beta_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \beta_{l1} & \beta_{l2} & \cdots & \beta_{ln} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta N_1 \\ \Delta N_2 \\ \vdots \\ \Delta N_n \end{pmatrix} = \beta \Delta N = 0 \quad (1.11)$$

矩阵 β 称为原子矩阵。由线性代数的知识可知，如果原子矩阵的秩等于 R_β 则方程组 (1.10) 中有 R_β 个线性独立的方程，因此方程组 (1.10) 中独立变量的数目为 $n - R_\beta$ 即在该反应体系中只要 $n - R_\beta$ 个组分的反应量 ΔN_i 被确定后 其余 R_β 个组分的反应量可随即确定。方程组 (1.10) 中的独立变量数也就是反应体系的关键组分数。因为每个独立反应均可确定一个关键组分，所以关键组分数和独立反应数相等，均为 $n - R_\beta$ 。因此，通过对原子矩阵进行初等变换确定其秩，即可确定反应体系的独立反应数，并写出一组独立反应。

例 1-2 以甲烷为原料通过变换反应制造合成气时，反应体系中包含下列组分： $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CH}_4, \text{C}, \text{C}_2\text{H}_6$ 。用原子矩阵法确定该反应体系的独立反应数，

并写出一组独立反应。

解：写出该反应体系的原子矩阵并进行初等变换

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_4 \text{ H}_2\text{O} \text{ C} \text{ H}_2 \text{ CO} \text{ CO}_2 \text{ C}_2\text{H}_6 \\
 \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{H} \\ \text{O} \end{array} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 2 \\ 4 & 2 & 0 & 2 & 0 & 0 & 6 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 2 \\ 0 & 2 & -4 & 2 & -4 & -4 & -2 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix} \\
 \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & -2 & -2 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & -2 & -2 & -1 \\ 0 & 0 & 2 & -1 & 3 & 4 & 1 \end{pmatrix} \\
 \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & -2 & -2 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 2 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -1 & \frac{3}{2} \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 2 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}
 \end{array}$$

因此，原子矩阵的秩为 3 而反应组分数为 7 故独立反应数为 4。

选择 H_2 、 CO 、 CO_2 、 C_2H_6 为关键组分，则各独立反应的计量系数向量可分别写为

$$\mathbf{v}_1 = (\nu_{11} \ \nu_{21} \ \nu_{31} \ 1 \ 0 \ 0 \ 0)^T$$

$$\mathbf{v}_2 = (\nu_{12} \ \nu_{22} \ \nu_{32} \ 0 \ 1 \ 0 \ 0)^T$$

$$\mathbf{v}_3 = (\nu_{13} \ \nu_{23} \ \nu_{33} \ 0 \ 0 \ 1 \ 0)^T$$

$$\mathbf{v}_4 = (\nu_{14} \ \nu_{24} \ \nu_{34} \ 0 \ 0 \ 0 \ 1)^T$$

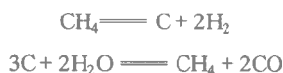
根据原子衡算原理有

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -1 & \frac{3}{2} \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 2 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nu_{11} & \nu_{12} & \nu_{13} & \nu_{14} \\ \nu_{21} & \nu_{22} & \nu_{23} & \nu_{24} \\ \nu_{31} & \nu_{32} & \nu_{33} & \nu_{34} \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = 0$$

自上述方程可解得：

$$\begin{array}{lll}
 \nu_{11} = -0.5 & \nu_{21} = 0 & \nu_{31} = 0.5 \\
 \nu_{12} = 0.5 & \nu_{22} = -1 & \nu_{32} = -1.5 \\
 \nu_{13} = 1 & \nu_{23} = -2 & \nu_{33} = -2 \\
 \nu_{14} = -1.5 & \nu_{24} = 0 & \nu_{34} = -0.5
 \end{array}$$

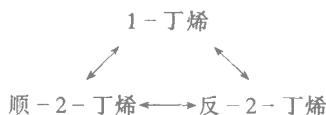
于是，可写出一组独立反应为：





关于原子矩阵法还有两点需加说明。

(1) 在上例中组分数为 7 元素数为 3，独立反应数似乎可由组分数和元素数之差确定。对大多数反应体系，确实可以采用这种简单的方法确定独立反应数，但并不是所有反应体系都可采用这种简单的方法。对异构化反应采用这种简单的方法就会导致错误的结论。例如，丁烯的异构化反应：



组分数为 3 元素数为 2 若用组分数和元素数之差确定独立反应数 就会得出独立反应数为 1 的错误结论；而若写出该反应体系的原子矩阵，很容易看出其秩为 1，因而独立反应数应为 2。所以由组分数和原子矩阵之秩来确定独立反应数，才是普遍适用的方法。

(2) 对一个反应体系，独立反应数和关键组分数是确定的，但选择哪些反应作为独立反应，哪些组分作为关键组分则并不是惟一的。需要注意的是，在选择关键组分时应使非关键组分所包含的元素数不少于 R_β 。否则会造成方程组 (1.10) 存在无穷多组解。这是因为原子矩阵的秩为 R_β 表示有 R_β 个独立的原子衡算方程，每个方程均代表一种元素的原子衡算。如果非关键组分中包含的元素个数少于 R_β 个，则独立的原子衡算方程数必小于 R_β ，会导致部分原子衡算方程有无穷多组解，部分原子衡算方程为矛盾方程。例如，对例 1-2 其原子矩阵的秩为 3 可写出 C、H、O 三元素的原子衡算方程为：

$$\Delta N_{\text{CH}_4} + \Delta N_{\text{CO}} + \Delta N_{\text{CO}_2} + \Delta N_{\text{C}} + 2\Delta N_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0 \quad (1)$$

$$4\Delta N_{\text{CH}_4} + 2\Delta N_{\text{H}_2\text{O}} + 2\Delta N_{\text{H}_2} + 6\Delta N_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0 \quad (2)$$

$$\Delta N_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta N_{\text{CO}} + 2\Delta N_{\text{CO}_2} = 0 \quad (3)$$

当选择 H_2 、 CO 、 CO_2 、 C_2H_6 为关键组分时，非关键组分为 CH_4 、 C 、 H_2O 其中包含 C、H、O 三种元素，当关键组分 H_2 、 CO 、 CO_2 、 C_2H_6 的反应量确定后可由方程 (1)、(2)、(3) 确定非关键组分 CH_4 、 C 、 H_2O 的反应量。但若选 H_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 为关键组分，非关键组分为 CH_4 、 C 、 C_2H_6 其中只包含 C、H 两种元素，当确定关键组分 H_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 的反应量后，式 (3) 中三组分的反应量均已确定，可能成为矛盾方程，方程 (1)、(2) 中则有三

个未知量，将有无穷多组解。

三、独立反应数概念的应用

1. 利用较易测定组分的反应量计算难测定组分的反应量

在进行动力学实验研究或由工业反应器收集操作数据时，常会遇到某些组分的反应量较难确定的困难，例如对反应器出口物流中的气相组分就可能因收集困难而难以确定其数量。由上述独立反应的概念可知，在确定了和独立反应数相等的关键组分的反应量后，反应体系中其余组分的反应量均可由化学计量关系确定。因此，可以选择若干种反应量比较容易测定的组分为关键组分，由它们的反应量去计算较难测定组分的反应量。

例 1-3 在研究微生物发酵过程时 由于培养液中含有不溶性固体成分 通常不能直接测定菌体浓度在发酵中的变化。施源等^[3,4] 在研究酵母菌发酵和螺旋霉素发酵时，通过化学计量学分析，提出了一种测定某些比较容易测定的组分浓度的变化速率去估算菌体浓度变化速率的方法。

酵母菌发酵体系中，存在以下组分：① $C_6H_{12}O_6$ ，② O_2 ，③ NH_3 （以上三组分为反应物），④ $C_aH_\beta N_\gamma O_\delta$ （菌体），⑤ C_2H_5OH ，⑥ H_2O ，⑦ CO_2 （以上三组分为产物），其中 $C_aH_\beta N_\gamma O_\delta$ 表示酵母菌的组成分子简式。随着菌体的老化， α 、 β 、 γ 、 δ 的数值将随发酵时间发生变化。通过实验测定，并用最小二乘法回归实验数据得到

$$\alpha = 6.00$$

$$\beta = 9.14 + 4.90 \times 10^{-2} t$$

$$\gamma = 1.05 - 7.74 \times 10^{-3} t$$

$$\delta = 3.34 - 9.92 \times 10^{-4} t$$

请导出以较易测定的组分浓度的变化速率计算菌体浓度变化速率的关系式。

解：上述反应体系的原子矩阵为：

$$\begin{array}{ccccccc} & C_6H_{12}O_6 & O_2 & NH_3 & C_aH_\beta N_\gamma O_\delta & C_2H_5OH & H_2O & CO_2 \\ \begin{array}{l} C \\ H \\ O \\ N \end{array} & \left\{ \begin{array}{cccccc} 6 & 0 & 0 & \alpha & 2 & 0 & 1 \\ 12 & 0 & 3 & \beta & 6 & 2 & 0 \\ 6 & 2 & 0 & \delta & 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & \gamma & 0 & 0 & 0 \end{array} \right\} \end{array}$$

通过初等变换可知上述矩阵的秩为 4。因此，该反应体系的独立反应数为 $7 - 4 = 3$ 。所以可选择三个组分为关键组分，通过实验测定它们的变化速率后，其余四个组分（包括菌体）浓度的变化速率皆可利用化学计量关系求得。根据实验测定的方便，选择 $C_6H_{12}O_6$ 、 O_2 和 CO_2 为关键组分，其反应量分别以 ΔN_1 、 ΔN_2 、 ΔN_7 表示，其余组分的反应量为 ΔN_3 、 ΔN_4 、 ΔN_5 、 ΔN_6 。根据原子衡算原理有：

$$\begin{pmatrix} 0 & \alpha & 2 & 0 \\ 3 & \beta & 6 & 2 \\ 0 & \delta & 1 & 1 \\ 1 & \gamma & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta N_3 \\ \Delta N_4 \\ \Delta N_5 \\ \Delta N_6 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} 6 & 0 & 1 \\ 12 & 0 & 0 \\ 6 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta N_1 \\ \Delta N_2 \\ \Delta N_7 \end{pmatrix}$$

将上式展开为如下代数方程：

$$\begin{aligned} \alpha \Delta N_4 + 2 \Delta N_5 &= -6 \Delta N_1 - \Delta N_7 \\ 3 \Delta N_3 + \beta \Delta N_4 + 6 \Delta N_5 + 2 \Delta N_6 &= -12 \Delta N_1 \\ \delta \Delta N_4 + \Delta N_5 + \Delta N_6 &= -6 \Delta N_1 - 2 \Delta N_2 - 2 \Delta N_7 \\ \Delta N_3 + \gamma \Delta N_4 &= 0 \end{aligned}$$

分别表示 C、H、O、N 元素的衡算。用高斯消去法求解上述代数方程可得：

$$\Delta N_4 = \frac{4(3\Delta N_1 + \Delta N_2 + 1.5\Delta N_7)}{\beta - 2\alpha - 3\gamma - 2\delta}$$

将 α 、 β 、 γ 、 δ 随时间变化的关联式代入上式得

$$\Delta N_4 = - \frac{4(3\Delta N_1 + \Delta N_2 + 1.5\Delta N_7)}{12.69 - 0.074t}$$

将上式两边除以 Δt ，并用微分形式表示则有

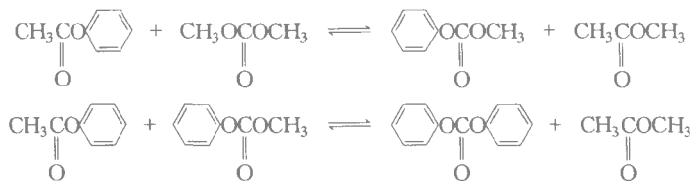
$$\frac{dN_4}{dt} = - \frac{4}{12.69 - 0.074t} \left(3 \frac{dN_1}{dt} + \frac{dN_2}{dt} + 1.5 \frac{dN_7}{dt} \right)$$

即菌体浓度变化速率可由葡萄糖消耗速率 $\frac{dN_1}{dt}$ 、氧消耗速率 $\frac{dN_2}{dt}$ 和二氧化碳释放速率 $\frac{dN_7}{dt}$ 计算。

2. 反应器实测数据的一致化处理

前述可由较易测定组分的反应量计算难测定组分的反应量并不意味着在可能条件下测定所有组分的反应量是多余的。从数理统计的角度看，测量数据适当的冗余度是有助于减轻测量误差的影响的。但由于任何测量都不可避免的带有误差，因此当测定反应量的组分数大于独立反应数时，往往会发生测得的各组分的反应量不满足化学计量关系的情况，即测得的数据可能是相互矛盾，不满足物料衡算和能量衡算的。所谓数据的一致化处理，即将实测数据改造为一组满足物料衡算和能量衡算，又与实测数据最接近的数据。在数学上，数据的一致化处理通常为一满足等式约束的最优化问题。

例 1-4 由醋酸苯酯 (PA) 和碳酸二甲酯 (DMC) 合成碳酸二苯酯 (DPC) 的反应体系包括两个独立反应



该反应体系共有五种组分，分别为醋酸苯酯 (PA)，碳酸二甲酯 (DMC)，碳酸苯甲酯 (PMC) 醋酸甲酯 (MeAc) 碳酸二苯酯 (DPC) 现在 160 下由实验测得该反应体系各组分在不同时刻的摩尔分数以及 DMC 的转化率 X 和 DPC 的选择性 S 如下表：
物料初始配比 $x_{PA}:x_{DMC}=2:1$

t/min	$x_{PA}/\%$	$x_{DMC}/\%$	$x_{PMC}/\%$	$x_{MeAc}/\%$	$x_{DPC}/\%$	$X_{DMC}/\%$	$S_{DPC}/\%$
10	62.66	33.36	1.77	2.21	0.00	-0.09	0.00
20	60.51	28.22	4.86	6.18	0.23	15.33	4.48
30	58.35	24.22	7.60	9.17	0.67	27.36	7.33
45	54.17	19.94	10.88	13.39	1.62	40.19	12.12
60	49.74	16.32	13.15	18.04	2.75	51.04	16.14
75	46.44	13.82	14.71	21.18	3.86	58.55	19.77
90	44.35	11.39	15.96	23.39	4.93	65.84	22.46
120	40.89	9.05	17.21	26.57	6.29	72.85	25.89
150	38.88	8.06	17.58	28.72	6.76	75.82	26.76
180	38.60	7.51	18.04	28.76	7.09	77.46	27.45

由于存在取样和分析等因素的干扰，上表中的数据存在不同程度的误差（如 10min 时计算出 DMC 的转化率出现负值，显然不合理），试用拉格朗日乘子法将上表数据进行一致化处理。

解：一致化处理即求取既满足物料平衡又尽量接近原始数据的各组分的摩尔分数。将 PA、DMC、PMC、MeAc、DPC 五组分分别用 1、2、3、4、5 代表，一致化处理的目标函数为：

$$\min \sum_{i=1}^5 \left(\frac{x_i^* - x_i}{x_i} \right)^2$$

式中 x_i 表示第 i 种组分在反应后某时刻的摩尔分数的实验测定值， x_i^* 表示一致化后第 i 种组分在反应后某时刻的摩尔分数。

又根据反应计量方程可知 PA 消耗的量等于 MeAc 生成的量，DMC 消耗的量等于 PMC 和 DPC 生成的量，可列出如下三个等式约束条件：

醋酸根衡算 $x_{10} = x_1^* + x_4^*$
碳酸根衡算 $x_{20} = x_2^* + x_3^* + x_5^*$
苯环衡算 $x_{10} = x_1^* + x_3^* + 2x_5^*$

x_{10} 和 x_{20} 分别为 PA 和 DMC 的初始摩尔分数。当用拉格朗日乘子法求解上述带等

式约束的最优化问题时，可写出拉格朗日函数为：

$$F(x_i^*, \lambda) = \sum_{i=1}^5 \left(\frac{x_i^* - x_i}{x_i} \right)^2 + \lambda_1 (x_{10} - x_1^* - x_4^*) + \lambda_2 (x_{20} - x_2^* - x_3^* - x_5^*) \\ + \lambda_3 (x_{10} - x_1^* - x_3^* - 2x_5^*)$$

将拉格朗日函数 F 分别对 x_i^* 和 λ_1 , λ_2 和 λ_3 求导 并令

$$\frac{\partial F}{\partial x_i^*} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, 5)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_1} = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_2} = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_3} = 0$$

可得如下方程组：

$$\frac{2}{x_1} \left(\frac{x_1^*}{x_1} - 1 \right) - \lambda_1 - \lambda_3 = 0$$

$$\frac{2}{x_2} \left(\frac{x_2^*}{x_2} - 1 \right) - \lambda_2 = 0$$

$$\frac{2}{x_3} \left(\frac{x_3^*}{x_3} - 1 \right) - \lambda_2 - \lambda_3 = 0$$

$$\frac{2}{x_4} \left(\frac{x_4^*}{x_4} - 1 \right) - \lambda_1 = 0$$

$$\frac{2}{x_5} \left(\frac{x_5^*}{x_5} - 1 \right) - \lambda_2 - 2\lambda_3 = 0$$

$$x_{10} = x_1^* + x_4^*$$

$$x_{20} = x_2^* + x_3^* + x_5^*$$

$$x_{10} = x_1^* + x_3^* + 2x_5^*$$

可用矩阵法解此七元一次方程组，一致化后的数据如下表所列。

t / min	$x_{\text{PA}} / \%$	$x_{\text{DMC}} / \%$	$x_{\text{PMC}} / \%$	$x_{\text{MeAc}} / \%$	$x_{\text{DPC}} / \%$	λ_1	λ_2	λ_3	$X_{\text{DMC}} / \%$	$S_{\text{DPC}} / \%$
10	64.73	31.40	1.94	1.94	0.00	-11.204	-0.3533	11.3093	5.80	0.00
20	61.02	27.92	5.18	5.64	0.23	-2.8015	-0.0764	2.8295	16.24	4.25
30	57.60	24.94	7.73	9.06	0.67	-0.2527	0.2466	0.2087	25.18	7.98
45	52.69	20.97	10.74	13.98	1.62	0.6605	0.5220	-0.7616	37.09	13.10
60	47.89	17.31	13.27	18.77	2.75	0.4495	0.7430	-0.5991	48.07	17.16
75	44.14	14.67	14.80	22.52	3.86	0.6013	0.8964	-0.8145	55.99	20.68
90	40.70	12.30	16.09	25.97	4.94	0.9456	1.4195	-1.3167	63.10	23.49
120	36.71	9.69	17.34	29.95	6.31	0.9590	1.5516	-1.4586	70.93	26.69
150	35.05	8.54	17.97	31.62	6.82	0.7016	1.4658	-1.2081	74.38	27.51
180	34.18	7.97	18.25	32.48	7.12	0.8999	1.6203	-1.4929	76.09	28.07

3. 复杂反应体系物料衡算和能量衡算的简化

简化复杂反应体系的物料衡算和能量衡算原为提出独立反应概念的初衷。例如,对例 1-2 中的反应体系,共有 7 个组分,当在固定床反应器中进行此反应过程时,若不利用独立反应概念,对反应器进行数学模拟,需对每个组分都写出物料衡算微分方程,才能描述反应过程中物系组成的变化。而通过化学计量学分析知道,该反应体系的独立反应数为 4 因此只需选择 4 个组分为关键组分,写出它们的物料衡算微分方程,通过求解这些微分方程得到关键组分的反应量后,即可由化学计量关系确定非关键组分的反应量。由于利用独立反应的概念后,物料衡算微分方程的维数可大大降低,因此在用数值方法求解时,能大大节约计算机内存和计算时间。

利用独立反应概念,对复杂反应体系进行物料衡算和能量衡算的一般步骤为:

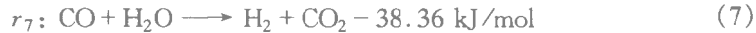
- (1) 对反应体系进行化学计量学分析,确定体系的独立反应数(即关键组分数);
- (2) 选定一组适当的关键组分和独立反应;
- (3) 写出关键组分的物料衡算方程,需要注意的是:在利用反应动力学方程计算某关键组分的反应量时,必须计及该关键组分参与的每一个反应,而不仅仅是独立反应;
- (4) 利用独立反应的化学计量方程或原子矩阵,由关键组分的反应量计算非关键组分的反应量;
- (5) 确定各独立反应中关键组分的反应量,计算反应的热效应,并进行反应器的热量衡算。

四、复杂反应体系的化学计量学分析

在反应过程中物系的变化和反应产物的分布是受化学计量学关系约束的。因此,即使还没有反应体系的热力学和动力学知识,也没有进行反应器的设计计算或实际运行,仅仅通过化学计量学分析,也可获得反应体系的可行操作域和产物分布的重要信息。现以煤气化过程为例说明复杂反应体系的化学计量学分析在确定产物分布方面的应用^[1,5]。

为了简便,假定煤气化系统的进料仅仅由固定碳、水蒸气和氧组成,当甲烷的生成量可忽略时,体系中进行的反应主要有:





上述方程中的反应热是温度为 650 K 时的数据。这些反应的化学计量系数可用六维空间中的向量形式表示，组分排列顺序为 C、O₂、H₂O、CO、CO₂、H₂：

$$\mathbf{v}_1 = \left(-1, -\frac{1}{2}, 0, 1, 0, 0 \right)$$

$$\mathbf{v}_2 = (-1, -1, 0, 0, 1, 0)$$

$$\mathbf{v}_3 = (-1, 0, -1, 1, 0, 1)$$

$$\mathbf{v}_4 = (-1, 0, 0, 2, -1, 0)$$

$$\mathbf{v}_5 = \left(0, -\frac{1}{2}, 1, 0, 0, -1 \right)$$

$$\mathbf{v}_6 = \left(0, -\frac{1}{2}, 0, -1, 1, 0 \right)$$

$$\mathbf{v}_7 = (0, 0, -1, -1, 1, 1)$$

上述七个向量中，只有三个是线性无关的，即此反应体系的独立反应数为 3。选择反应 (1)、(2)、(3) 为独立反应，则其余反应均可表示为这三个反应的线性组合。

因为进料是仅仅由 C—O₂—H₂O 组成的，所以体系的总变化必然是 C—O₂—H₂O 的消失和 CO—CO₂—H₂ 的生成，如以向量形式表示，则总变化向量必然具有如下形式 (- . - . - . + . + .) 或必属于如下子空间 R

$$V_i \leq 0 \quad i = 1, 2, 3$$

$$V_i \geq 0 \quad i = 4, 5, 6$$

反应 r_1, r_2, r_3 都属于 R 子空间。属于 R 子空间的反应称为非负基本反应，为了将反应的总结果表示成非负基本反应的非负组合，再引入一属于 R 子空间的反应 r_8



不难看出 r_8 为 r_1, r_2, r_3 的线性组合

$$r_8 = r_2 + 2r_3 - r_1$$

煤气化过程中发生的任何变化都可由反应 r_1, r_2, r_3 和 r_8 这四个非负基本反应的非负线性组合表示。

四个非负基本反应在反应物消耗相图上的位置被表示在图 1.1 中。图中的四边形 $r_1 - r_3 - r_8 - r_2$ 为无过剩反应组分时的可行域。四边形以上的区域表示 C 过量，四边形以下的区域则表示 $O_2 - H_2O$ 过量。为充分利用反应物（碳）和提高热效率，工业气化炉总在接近无过剩反应组分的条件下运行。

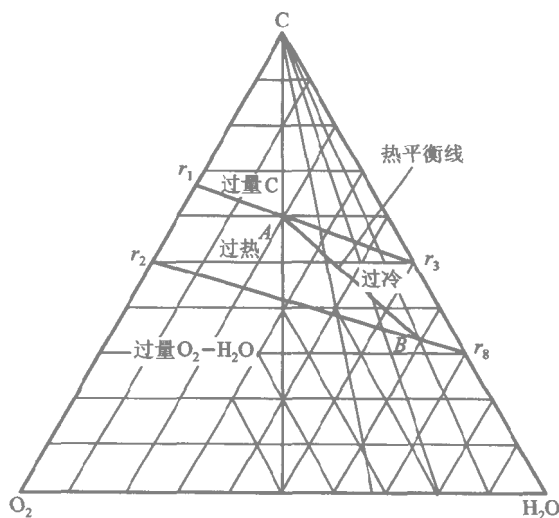


图 1.1 煤气化过程的非负基本反应和热平衡线

类似地，反应产物分布可表示在如图 1.2 所示的以 $CO - CO_2 - H_2$ 为顶点的三角形相图中，图中点 r'_1 表示纯 CO ，它对应于图 1.1 中的点 r_1 。与此相似，点 r'_2, r'_3, r'_8 对应于图 1.1 中的点 r_2, r_3, r_8 。四边形 $r'_1 - r'_3 - r'_8 - r'_2$ 则表示无过剩反应组分时产物分布的可行域。

当反应器绝热操作，且反应物进口温度和产物出口温度相等时，放热反应放出的热量必然和吸热反应吸收的热量互相平衡。例如由反应 r_1 反应掉 1 mol C 产生 110.3 kJ 热量可平衡反应 r_3 反应掉 0.818 mol C 吸收的热量，相当于图 1.1 中的点 A。在图 1.1 中两个放热反应 r_1 和 r_2 放出的热量用于平衡两个吸热反应 r_3 和 r_8 吸收的热量，AB 为热平衡

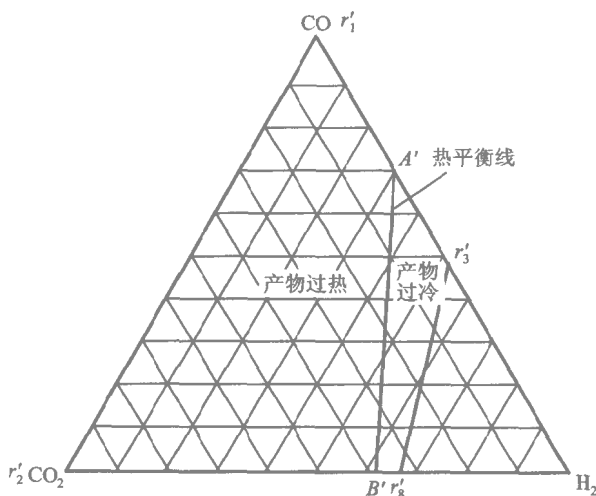


图 1.2 煤气化过程的产物组成分布

线。在 AB 线右边，吸热反应吸收的热量大于放热反应放出的热量，产物温度低于进料温度；而在 AB 线左边，放热反应放出的热量大于吸热反应吸收的热量，产物温度高于进料温度。

与 AB 线相对应，在产物组成相图上，热平衡线为 $A'B'$ 。确定点 A' 、 B' 的坐标后，可利用两点式直线方程导出热平衡线方程为 $x_{H_2} = 0.45 x_{CO} + 1.56 x_{CO_2}$ ，或 $\frac{x_{H_2}}{x_{CO}} = 0.45 + 1.56 \left[\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}} \right]$ 。所以， $\frac{x_{H_2}}{x_{CO}}$ 必然大于 0.45。如果 H_2 、 CO 、 CO_2 摩尔分数之和为 100% 则可得 $x_{H_2} = 0.609 - 0.43 x_{CO} = 0.314 + 0.754 x_{CO_2}$ 。所以， H_2 的摩尔分数最高为 60.9% (x_{CO} 为零) 最低为 31.4% (x_{CO_2} 为零)。

工业上的煤气化装置和上面讨论的理想情况主要有两方面的差别：

煤是由固定碳和挥发物质组成的，挥发物质在气化过程中会产生焦油、水和气体；②煤气化过程不是绝热的，可能有热损失或热量加入，且通常产物温度比进料高得多。

但是，无论在移动床气化装置还是流化床气化装置中，气体产物的绝大部分是由固定碳产生的，而且一台效率较高的煤气化器不可能在远离热平衡线的条件下操作。当将文献上搜集到的各种煤气化装置的产物组成标绘在 $CO-CO_2-H_2$ 三元相图上 (图 1.3) 时，和理论分析结果的接近是令人吃惊的。几乎所有气化装置的气体产物组成都落在热平衡线略为

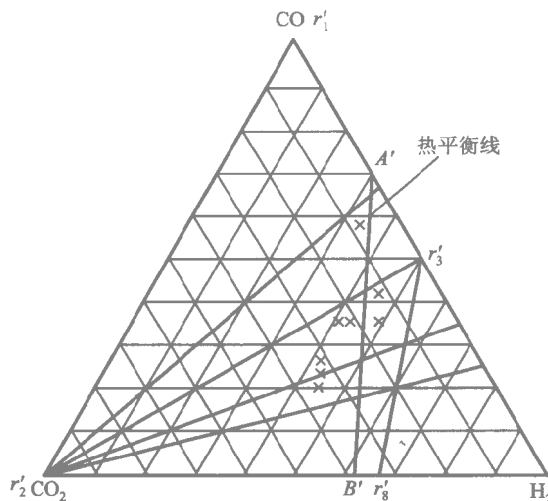


图 1.3 工业煤气化装置产物组成和理论分析结果的比较

偏左的区域内。 CO 摩尔分数最高的气化装置的产物组成和热平衡线非常接近。随着 $\frac{x_{\text{H}_2}}{x_{\text{CO}}}$ 比的增加, CO_2 摩尔分数逐渐增加, 产物组成和热平衡线的偏离也逐渐增加, 这表明燃烧反应增加, 出口气流温度过高或热损失太大。图中两个产物组成在热平衡线右边的例外是因为沥青的燃烧是在另一个反应器中进行的, 如果把燃烧生成的 CO 和 CO_2 加入反应系统的出料, 产物组成仍将位于热平衡线的左边。

第二节 反应体系的化学平衡分析

化学反应体系的热力学分析主要包括两方面： 化学反应过程中的能量转换, 最常遇到的为化学能和热能的相互转换, 即反应的热效应; 化学平衡分析。化学反应常伴有释放或吸收一定的热量, 这对反应器的选型和设计往往具有重要影响。对放热反应体系, 在反应器设计中, 除了考虑热平衡的要求外, 还要考虑反应器的热稳定性和参数灵敏性等问题; 这些问题的分析不仅与反应热效应的大小有关, 还与反应速率随温度变化的程度 (即反应活化能的大小) 和反应器的传热条件有关。所以, 关于反应热效应对反应器选型和设计的影响, 将在后续章节中深入讨论。

一、化学平衡分析的意义

化学平衡状态是反应过程的一种极限，在这种状态下，反应体系的表观反应速率为零，体系的温度、压力和组成等状态变量均不随时间变化。严格说来，任何实际体系都只能以某种程度趋近这种平衡状态，而永远不能达到它。即便如此，反应过程开发中，化学平衡分析对认识反应过程的特征仍然具有重要意义。

(1) 借助化学平衡分析判断反应机理。化学平衡是可逆反应的极限状态，因此在可逆反应中产物浓度不可能超过其平衡浓度，据此可判别实际反应过程中可逆反应进行的方向。在石脑油水蒸气裂解反应中，产物中有甲烷生成。甲烷是由裂解反应生成的，还是由甲烷化反应（ $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ）生成的呢？如果是前者，催化剂具有较高的甲烷转化活性是有利的；而如果是后者，甲烷转化活性高的催化剂将导致 CO 和 H_2 的损失，判断此反应过程中甲烷的生成途径对过程的优化具有重要意义。Briger 和 Wyrwas^[6]通过化学平衡计算证明石脑油水蒸气裂解反应产物中甲烷浓度高于其平衡浓度。从而断定：甲烷是由裂解产生，而不是由 CO 和 H_2 甲烷化反应生成的。

(2) 判别反应过程的控制因素是动力学的还是热力学的。图 1.4 为某反应体系转化率随时间的变化。曲线 A 表示没有催化剂时转化率随时间的变化，可见当反应时间为 t_1 时其转化率仅为 25%。由于转化率和反应速率均较低，研制了一种催化剂以提高反应速率。曲线 B 则表示使用催化剂后转化率随时间的变化，可见当反应时间为 t_1 时其转化

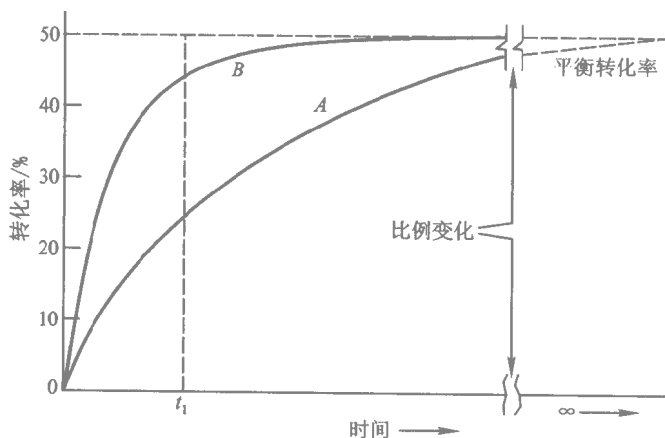


图 1.4 某反应体系转化率和时间的关系

率为 45%。研究者认为转化率仍偏低，企图寻找一种活性更高的催化剂。虽竭尽所能，但收效甚微。后经化学平衡计算才知道：在所研究的反应条件下，该体系的平衡转化率为 50%。因此，在未使用催化剂，转化率仅为 25% 时，距平衡转化率尚远，动力学是过程的控制因素，研制一种催化剂以提高反应速率是值得的。但当转化率提高到 45% 已相当接近平衡转化率，过程的控制因素已转变为热力学，这时企图寻找一种活性更高的催化剂以进一步提高转化率就是徒劳的了。

(3) 对某些快速反应体系，例如高温下的烃类水蒸气变换反应，由于反应温度和催化剂活性均很高，反应器的出口状态将十分接近化学平衡。对这类反应系统，以化学平衡状态作为反应器出口状态已可满足工程计算的精度要求。所以，在 ProII, Aspen Plus 等化工流程模拟系统中都包含一平衡反应器模块，以适应这种需要。

(4) 分析体系的平衡转化率和达到化学平衡时的产物分布与反应条件（温度、压力、组成）之间的关系，可以为确定反应器的结构形式和工艺条件提供重要依据。进行这种分析的理论基础是物理化学中的 Le Chatelier 原理：当反应条件改变时，化学平衡将向企图抵消这种改变的方向移动。例如， SO_2 的接触氧化是一可逆放热反应，其平衡转化率随温度升高而降低，在反应初期离平衡尚远时，动力学是过程的控制因素，因此可采用较高的反应温度，以提高反应速率；而在反应后期转化率较高时，过程的控制因素将转变为热力学，则应采用较低的反应温度，以达到较高的转化率。

二、单一反应体系的化学平衡分析

对反应



化学平衡常数可用处于化学平衡状态时反应物和产物的活度来定义，即：

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (1.12)$$

各组分活度可表示为其逸度与标准态逸度之比：

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\ominus} \quad (1.13)$$

对气相反应体系，因为各组分的标准态逸度均为 0.101 33 MPa (1atm)，所以其化学平衡常数可表示为：

$$K = \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} \quad (1.14)$$

当体系服从理想气体定律时，各组分逸度等于其分压，上式又可表示为：

$$K = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \quad (1.15)$$

式中， p_i 为各组分的分压，对理想气体混合物其值等于总压 p_t 与组分摩尔分数的乘积，即：

$$p_i = p_t y_i \quad (1.16)$$

当体系不服从理想气体定律，但可视为理想溶液时，各组分的逸度可表示为相同温度、压力下纯组分逸度与摩尔分数的乘积：

$$f_i = f_i^* y_i \quad (1.17)$$

将此式代入式 (1.14) 可得以纯组分逸度和组成表示的平衡常数表达式：

$$K = \frac{(f_C^*)^c (f_D^*)^d y_C^c y_D^d}{(f_A^*)^a (f_B^*)^b y_A^a y_B^b} = \frac{(f_C^*)^c (f_D^*)^d}{(f_A^*)^a (f_B^*)^b} K_y \quad (1.18)$$

而

$$K_y = \frac{y_C^c y_D^d}{y_A^a y_B^b} \quad (1.19)$$

对气相反应体系，有时也使用以压力表示的平衡常数 K_p 其定义为：

$$K_p = \frac{(p_t y_C)^c (p_t y_D)^d}{(p_t y_A)^a (p_t y_B)^b} = K_y p_t^{(c+d)-(a+b)} \quad (1.20)$$

显然，对理想气体混合物有 $K = K_p$ ，而对非理想气体混合物两者并不相等。

化学平衡常数可直接由实验测定，但更常用的方法是利用热力学数据计算求取。由热力学第二定律可知，化学反应总是向自由焓减少的方向自发进行的。因此，对上述反应体系有：

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) \leq 0 \quad (1.21)$$

式中， μ_i 为各组分的化学势。

组分的化学位可用逸度表示

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln f_i \quad (1.22)$$

式中 μ_i^\ominus 为标准状态下纯物质的化学势，即该物质在标准状态下的摩尔生成自由焓， R 为通用气体常数， T 为热力学温度。将式 (1.22) 代入式 (1.21) 得：

$$\begin{aligned} \Delta G &= (c\mu_C^\ominus + d\mu_D^\ominus - a\mu_A^\ominus - b\mu_B^\ominus) + RT \ln \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} \\ &= \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} \end{aligned} \quad (1.23)$$

当体系达到化学平衡状态时，体系的自由焓为最小， $\Delta G = 0$ 。由式 (1.14) 可得：

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K \quad (1.24)$$

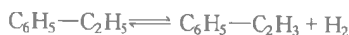
各种物质在 25℃ 下的标准生成自由焓可由热力学数据手册^[7]上查取，在数据缺乏时也可进行估算^[8]。因此，利用式 (1.24) 可以计算 25℃ 时的化学平衡常数。其他温度下的化学平衡常数则可根据 25℃ 时的平衡常数利用 Van't Hoff 方程求取，该方程的微分形式为：

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1.25)$$

式中 ΔH 为反应热。由式 1.25 可见 对放热反应体系， ΔH 为负值， K 将随温度的升高而减小。因此，对这类反应要达到较高的转化率必须在反应过程中移去反应热，保持较低的反应温度， SO_2 氧化即为这类反应的一个例子。而对吸热反应体系， ΔH 为正值， K 将随温度的下降而减小。因此，对这类反应要达到较高的转化率必须在反应过程中补充热量，保持较高的反应温度，乙苯脱氢即为这类反应的一个例子。

通过理论计算求得化学平衡常数 K 后，即可利用式 (1.19) 求取达到平衡时反应体系的组成和平衡转化率。并可用此法分析反应条件对平衡转化率的影响，再结合反应动力学的研究结果，为确定反应过程的工艺条件和设计反应器提供依据。

例 1-5 乙苯脱氢制取苯乙烯



是一分子数增加的可逆吸热反应。为降低组分分压，维持反应温度，工业反应器中用大量水蒸气对反应物系进行稀释。进料中水蒸气和乙苯的质量比称为水烃比，是反应器的一个重要工艺参数。已知该反应的化学平衡常数和温度的关系可用下式表示

$$\ln K_p = 19.67 - 0.1537 \times 10^5 / T - 0.5223 \ln T$$

试通过计算分析反应器操作压力、水烃比、反应温度对乙苯平衡转化率的影响。

解：设水烃比为 SOR，则进料中蒸汽和乙苯的摩尔比 $\alpha = \frac{106 \times \text{SOR}}{18}$ 。

以 1 mol 乙苯为基准，当达到化学平衡状态时，其转化率为 x_e ，可得平衡时各组分的物质的量

乙苯	$1 - x_e$
水	α
苯乙烯	x_e
氢	x_e
<hr/>	
Σ	$\alpha + 1 + x_e$

设反应器的操作压力为 p_t ，于是有：

$$p_e = p_t \frac{1 - x_e}{\alpha + 1 + x_e}$$

$$p_s = p_H = p_t \frac{x_e}{\alpha + 1 + x_e}$$

根据 K_p 的定义有：

$$K_p = \frac{p_t^2 \frac{x_e^2}{(\alpha + 1 + x_e)^2}}{p_t \frac{1 - x_e}{\alpha + 1 + x_e}} = \frac{p_t x_e^2}{(1 - x_e)(\alpha + 1 + x_e)}$$

整理后得一元二次方程：

$$\left(\frac{p_t}{K_p} + 1\right)x_e^2 + \alpha x_e - (\alpha + 1) = 0$$

上述方程有物理意义的根为：

$$x_e = \frac{-\alpha + \sqrt{\alpha^2 + 4\left(\frac{p_t}{K_p} + 1\right)(\alpha + 1)}}{2\left(\frac{p_t}{K_p} + 1\right)}$$

现利用上式计算反应温度从 525~600℃，操作压力为 0.1 MPa(1 atm)、0.05MPa (0.5 atm) 水烃比为 1.5、2.0、2.5 时乙苯的平衡转化率。在上述温度范围内，若干温度下的化学平衡常数可由关联式计算

$T/^\circ\text{C}$	525	550	575	600
$K_p/\text{MPa} \times 10^{-2}$	0.4539	0.8113	1.385	2.299

操作压力为 0.1 MPa 和 0.05 MPa 下，不同反应温度和水烃比时的平衡转化率分别列于如下两表。

$$p_t = 0.1 \text{ MPa (绝压)}$$

SOR	平衡转化率/%			
	525℃	550℃	575℃	600℃
1.5($\alpha = 8.83$)	49.12	58.92	68.12	76.17
2.0($\alpha = 11.77$)	53.37	63.22	72.15	79.66
2.5($\alpha = 14.72$)	56.83	68.36	75.21	82.24

$$p_t = 0.05 \text{ MPa (绝压)}$$

SOR	平衡转化率/%			
	525℃	550℃	575℃	600℃
1.5($\alpha = 8.83$)	61.09	70.73	78.86	85.22
2.0($\alpha = 11.77$)	65.36	74.61	82.10	87.73
2.5($\alpha = 14.72$)	68.69	77.53	84.46	89.51

由上述计算可知，乙苯的平衡转化率随操作压力的降低，反应温度和水烃比的提高而增加。特别是操作压力和反应温度对平衡转化率的影响更为敏感。但由动力学研究可知，反应温度过高会导致苯乙烯选择性下降。采用负压操作有可能在较低温度和较小水烃比（这有利于降低能耗）下达到较高转化率。以上的分析就是 20 世纪 70 年代以来广泛采用的负压法乙苯脱氢过程的热力学基础。

三、复杂反应体系的化学平衡计算

由前面所述可知，化学平衡状态可从两个不同的角度表述：一是当达到化学平衡状态时，体系的自由焓为最小；另一是在化学平衡状态下，体系中各组分分率将服从一定的关系。与此相对应，对存在多个反应的复杂反应体系有两类求解化学平衡问题的方法。一类是在满足化学计量方程确定的物料衡算的前提下，求解化学平衡方程，称为平衡常数法。另一类是在满足原子衡算的前提下，用最优化方法求解物系自由焓达到最小时的组成，称为最小自由焓法^[9]。下面分别介绍。

1. 平衡常数法

反应体系的化学平衡计算可看成一类特殊的物料衡算问题，即体系

的终了状态是化学平衡状态时的物料衡算问题。前已述及，在对复杂反应体系进行物料衡算时，已知一组独立反应中各关键组分的反应量后，即可根据化学计量关系求得其组分反应量。因此，在求解复杂反应体系的化学平衡问题时，首先应该通过化学计量学分析确定一组独立反应和相应的关键组分，然后利用体系的终了状态是化学平衡状态这一约束条件确定关键组分的反应量和体系的化学平衡组成。

设有一存在 n 个组分、 m 个反应的复杂反应体系，经化学计量学分析其独立反应数为 M 。选定一组独立反应后，写出各独立反应的化学平衡方程：

$$\prod_{i=1}^n y_i^{\nu_{ij}} = K_j \quad (j = 1, 2, \dots, M) \quad (1.26)$$

令各组分的初始量为 N_{i0} ，达到化学平衡时各组分的量为 N_{ie} 。各独立反应中关键组分的反应进度为 ξ_j ，则有：

$$N_{ie} = N_{i0} + \sum_{j=1}^M \xi_j \nu_{ij} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1.27)$$

达到平衡状态时各组分摩尔分数可表示为：

$$y_i = \frac{N_{ie}}{\sum_{i=1}^n N_{ie}} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1.28)$$

将式 (1.26) 改写成如下残差函数形式：

$$S_j = K_j \left(\prod_{i=1}^n y_i^{\nu_{ij}} \right)_{\nu_{ij} \leq 0} - \left(\prod_{i=1}^n y_i^{\nu_{ij}} \right)_{\nu_{ij} \geq 0} \quad (K_j \geq 1) \quad (1.29)$$

$$S_j = \left(\prod_{i=1}^n y_i^{\nu_{ij}} \right)_{\nu_{ij} \leq 0} - \frac{1}{K_j} \left(\prod_{i=1}^n y_i^{\nu_{ij}} \right)_{\nu_{ij} \geq 0} \quad (K_j \leq 1) \quad (1.30)$$

将化学平衡方程写成上述形式是为了避免某些组分的摩尔分数非常小时可能出现的除数为零的困难，并消除除法运算带来的非线性。

将式 (1.27) 和 (1.28) 代入式 (1.29) 和 (1.30) 显然， S_j 为各独立反应的关键组分的反应进度 ξ_j 的函数：

$$S_j = F_j(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_M) \quad (j = 1, 2, \dots, M) \quad (1.31)$$

当求得达到化学平衡状态时各关键组分的反应量时，所有 $S_j = 0$ 。

式 (1.31) 是一个包含 M 个未知量的非线性方程组，通常不可能求得解析解，而必须采用迭代解法。当采用 Newton-Raphson 算法时，将

S_j 在第 k 次迭代值的邻域作一阶台劳展开, 并令 $S_j^{k-1}=0$ 得:

$$S_j^{k+1} = S_j^k + \frac{\partial S_j^k}{\partial \xi_1} \Delta \xi_1 + \frac{\partial S_j^k}{\partial \xi_2} \Delta \xi_2 + \cdots + \frac{\partial S_j^k}{\partial \xi_M} \Delta \xi_M = 0$$

$$(j=1, 2, \cdots, M) \quad (1.32)$$

将上式写成矩阵形式:

$$S^{k+1} = S^k + \begin{bmatrix} \frac{\partial S_1^k}{\partial \xi_1} & \frac{\partial S_1^k}{\partial \xi_2} & \cdots & \frac{\partial S_1^k}{\partial \xi_M} \\ \frac{\partial S_2^k}{\partial \xi_1} & \frac{\partial S_2^k}{\partial \xi_2} & \cdots & \frac{\partial S_2^k}{\partial \xi_M} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial S_M^k}{\partial \xi_1} & \frac{\partial S_M^k}{\partial \xi_2} & \cdots & \frac{\partial S_M^k}{\partial \xi_M} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \xi_1 \\ \Delta \xi_2 \\ \vdots \\ \Delta \xi_M \end{bmatrix} = 0 \quad (1.33)$$

令:

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial S_1^k}{\partial \xi_1} & \frac{\partial S_1^k}{\partial \xi_2} & \cdots & \frac{\partial S_1^k}{\partial \xi_M} \\ \frac{\partial S_2^k}{\partial \xi_1} & \frac{\partial S_2^k}{\partial \xi_2} & \cdots & \frac{\partial S_2^k}{\partial \xi_M} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial S_M^k}{\partial \xi_1} & \frac{\partial S_M^k}{\partial \xi_2} & \cdots & \frac{\partial S_M^k}{\partial \xi_M} \end{bmatrix}$$

称为 Jacobian 矩阵, 矩阵中各偏导数可用解析法或数值微分法计算。于是有:

$$S^{k+1} = S^k + J \Delta \xi = 0 \quad (1.34)$$

$$\Delta \xi = -J^{-1} S^k \quad (1.35)$$

$$\xi^{k+1} = \xi^k - J^{-1} S^k \quad (1.36)$$

此即为用 Newton-Raphson 法求解方程式 (1.31) 时的迭代计算式, 当各 S_j 均小于预先规定的收敛精度时, 即可求得各关键组分的反应进度和化学平衡时体系的组成。

若达到化学平衡时体系中存在痕量组分, 根据关键组分的反应进度用式 (1.27) 计算各组分的数量时可能造成较大的误差。为克服这一缺点, 可将关键组分的反应进度 ξ_j 和平衡时各组分的数量 N_{ie} 都作为迭代变量, 联立求解方程 (1.27) 和 (1.29) 或 (1.30)。但这将使 Jacobian 矩阵

的维数大大增加，从而增加了占用的计算机内存和计算 Jacobian 矩阵各元素和求取其逆矩阵的计算时间。

Newton - Raphson 法具有二阶收敛速率，缺点是对初值要求较高，为改进其收敛稳定性，肖文德等^[10]提出可用松弛法产生初值，也可用 Marquardt 法(Newton - Raphson 法的一种改进)进行迭代计算。

例 1-6 甲烷水蒸气转化制合成气可用下列两独立反应描述反应过程中组成的变化：



计算在 1 000 K, 1.2 MPa, 蒸汽/甲烷进料摩尔比为 6 的条件下该反应体系的化学平衡组成。

已知 1 000 K 时，上述两个反应的化学平衡常数分别为 0.267 22 MPa² 和 1.368。

解：以 1 mol 甲烷为基准，设达到化学平衡时反应 (1) 的反应进度为 ξ_1 (mol) 甲烷，反应 (2) 的反应进度为 ξ_2 (mol) 水蒸气，根据化学计量方程可写出化学平衡时各组分的物质的量：

CH ₄ (M)	1 - ξ_1
H ₂ O(W)	6 - $\xi_1 - \xi_2$
H ₂ (H)	3 ξ_1 + ξ_2
CO	$\xi_1 - \xi_2$
CO ₂	ξ_2
<hr/>	
总物质的量(n_t)	7 + 2 ξ_1

于是，可得化学平衡方程为：

$$\frac{n_{\text{H}}^3 n_{\text{CO}} p_1^2}{n_{\text{M}} n_{\text{W}} n_t^2} = \frac{(3\xi_1 + \xi_2)^3 (\xi_1 - \xi_2) 1.2^2}{(1 - \xi_1)(6 - \xi_1 - \xi_2)(7 + 2\xi_1)^2} = 0.267 22$$

$$\frac{n_{\text{H}} n_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}} n_{\text{W}}} = \frac{(3\xi_1 + \xi_2) \xi_2}{(\xi_1 - \xi_2)(6 - \xi_1 - \xi_2)} = 1.368$$

用 Newton - Raphson 法迭代求解这两个方程即可求得反应 (1) 和 (2) 反应进度。在假定迭代变量的初值时，只要满足物理上的约束条件， $0 < \xi_1 < 1$, $\xi_1 > \xi_2$ 计算都能收敛，得到

$$\xi_1 = 0.8581 \text{ mol} \quad \xi_2 = 0.5709 \text{ mol}$$

化学平衡时各组分的摩尔分数为：

CH ₄	1.63 %
H ₂ O	52.44 %
H ₂	36.09 %
CO	3.29 %
CO ₂	6.55 %

2. 自由焓最小法

当独立反应数目很大时，平衡常数法需联立求解多个非线性方程，计算工作量很大，这时以采用自由焓最小法为宜。

设反应体系中共有 n 个组分，体系的自由焓为：

$$G = \sum_{i=1}^n N_i \mu_i \quad (1.37)$$

自由焓最小法即在满足各元素原子衡算：

$$\sum_{i=1}^n \beta_{ki} N_i - b_{k0} = 0 \quad k=1, 2, \dots, l \quad (1.38)$$

的前提下，求体系自由焓为最小的组成。最常用的最优化算法是拉格朗日乘法，由式 (1.37) 和 (1.38) 构成拉格朗日函数：

$$F = G + \sum_{k=1}^l \lambda_k \left(\sum_{i=1}^n \beta_{ki} N_i - b_{k0} \right) \quad (1.39)$$

计算拉格朗日函数对各组分物质的量的导数，并令其为零：

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{P, T, N_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P, T, N_j} + \sum_{k=1}^l \lambda_k \beta_{ki} = 0 \quad (1.40)$$

上式右端第一项为化学势 μ_i ，对于气相体系（此时标准态为 0.1 MPa 下的理想气体）， μ_i 与逸度 f_i 有如下关系：

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P, T, N_j} = \mu_i = G_i^\ominus + RT \ln f_i \quad (1.41)$$

式中 G_i^\ominus 为纯组分的标准自由焓，将式 (1.41) 代入式 (1.40) 得：

$$G_i^\ominus + RT \ln f_i + \sum_{k=1}^l \lambda_k \beta_{ki} = 0 \quad (1.42)$$

如果反应混合物为理想气体，则 f_i 可表示为：

$$f_i = p_i y_i = p_i \frac{N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (1.43)$$

将式 (1.43) 代入式 (1.42) 得：

$$G_i^\ominus + RT \ln \left[p_i \frac{N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \right] + \sum_{k=1}^l \lambda_k \beta_{ki} = 0 \quad (1.44)$$

式 (1.44) 和式 (1.38) 组成包含 $n + l$ 个未知变量的方程组，可联立求解得到各组分的物质的量 $N_i (i = 1, 2, \dots, n)$ 和拉格朗日乘子 $\lambda_k (k = 1, 2, \dots, l)$ 。

例 1-7 在 1000 K, 0.1 MPa 条件下进行甲烷水蒸气转化制合成气的反应，甲烷、水蒸气进料摩尔比为 2:3，用自由焓最小法计算此反应条件下体系的平衡组成。

在此反应条件下各组分的标准自由焓分别为：

$$G_{\text{CH}_4}^\ominus = 19.3 \text{ kJ/mol}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus = -192.6 \text{ kJ/mol}$$

$$G_{\text{CO}}^\ominus = -200.6 \text{ kJ/mol}$$

$$G_{\text{CO}_2}^\ominus = -395.9 \text{ kJ/mol}$$

单质 H_2 标准自由焓为零。

解：令组分 CH_4 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 H_2 编号分别为 1、2、3、4、5 参照式 (1.44) 写出下列 5 个方程：

$$\text{CH}_4: 19.3 + RT \ln \left[\frac{N_1}{\sum_{i=1}^5 N_i} \right] + \lambda_C + 4\lambda_H = 0$$

$$\text{H}_2\text{O}: -192.6 + RT \ln \left[\frac{N_2}{\sum_{i=1}^5 N_i} \right] + 2\lambda_H + \lambda_O = 0$$

$$\text{CO}: -200.6 + RT \ln \left[\frac{N_3}{\sum_{i=1}^5 N_i} \right] + \lambda_C + \lambda_O = 0$$

$$\text{CO}_2: -395.9 + RT \ln \left[\frac{N_4}{\sum_{i=1}^5 N_i} \right] + \lambda_C + 2\lambda_O = 0$$

$$\text{H}_2: RT \ln \left[\frac{N_5}{\sum_{i=1}^5 N_i} \right] + 2\lambda_H = 0$$

以 2 mol CH_4 为基准时，三种元素的原子衡算方程为：

$$\text{C:} \quad N_1 + N_3 + N_4 = 2$$

$$\text{H:} \quad 4N_1 + 2N_2 + 2N_5 = 14$$

$$\text{O:} \quad N_3 + 2N_4 + N_5 = 3$$

$RT = 8314 \text{ J/mol}$ ，联立求解以上 8 个方程得到各组分的物质的量：

$$N_1 = 0.1722 \text{ mol}$$

$$N_2 = 0.8611 \text{ mol}$$

$$N_3 = 1.5172 \text{ mol}$$

$$N_4 = 0.3107 \text{ mol}$$

$$N_5 = 5.7934 \text{ mol}$$

$$\sum_{i=1}^5 N_i = 8.6546 \text{ mol}$$

以及 $\lambda_{\text{C}} = 6626$, $\lambda_{\text{H}} = 1671$, $\lambda_{\text{O}} = 208\ 681$ 。

于是，平衡组成为：

$$y_1 = 1.99\%, y_2 = 9.95\%, y_3 = 17.53\%,$$

$$y_4 = 3.59\%, y_5 = 66.94\%。$$

第三节 工程反应动力学及其数学描述

反应动力学的任务是研究化学反应的速率以及浓度、温度、催化剂等因素对反应速率的影响。反应速率和选择性是化学反应体系的两个重要的动力学特征。速率决定反应器的尺寸，选择性则决定产品的原料单耗。对于简单反应不存在选择性问题。而对于复杂反应，由选择性决定的原料单耗在经济上的重要性通常远大于反应器的设备投资。但是，由于选择性取决于主副反应速率的相对大小，因此选择性问题归根到底仍是一个速率问题。

反应速率（对催化反应则在催化剂选定后）是由反应实际进行场所的浓度和温度决定的。例如，在气固相催化反应过程中，反应实际上只在固体催化剂表面进行，因此反应速率仅由催化剂表面的温度和浓度决定。由于气相主体和催化剂表面之间存在传递阻力，气相主体和催化剂表面之间往往会存在一定的浓度差和温度差，从而对反应速率和选择性造成一定的影响。对于非均相反应过程，这种由相间传递造成的浓度差和温度差，以及它们对反应结果的影响将在第四、六、七章中讨论。本节所论仅限于不存在相际传递阻力时反应速率和浓度、温度之间的关系。

反应动力学传统上属于物理化学的范围，但为了满足工程实践的需

要，化学工程师在这方面也进行了大量的研究工作。一般说来，化学家着重研究的是反应机理，力图根据基元反应速率的理论计算来预测整个反应的动力学规律。化学工程师则主要通过实验测定，研究工业反应器操作范围内反应速率和反应条件之间的定量关系，以满足反应过程开发和反应器设计的需要。

一、反应速率和特征反应时间

1. 反应速率的定义

反应速率 r_i 为反应体系中单位时间、单位反应区内第 i 种组分的反应量，可表示为：

$$\text{反应速率 } r_i = \frac{\text{反应量}}{\text{单位时间} \cdot \text{单位反应区}} \quad (1.45)$$

单位反应区视反应过程的不同特征可以有不同的定义方法。例如，对均相反应常用反应物系的体积；对气固相催化反应常用催化剂的质量或体积；对某些反应在相界面上进行，相界面积又能精确测定的反应过程，也可用相界面积，如在化学蒸气淀积反应中^[11]。

反应量是指反应引起的第 i 种组分的变化量，通常采用物质的量或分压为单位。同一反应中不同组分的反应速率间服从化学计量学关系。例如 对反应：



必有：

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_P}{p} = \frac{r_S}{s} \quad (1.46)$$

因此，已知选定的关键组分的反应速率后，同一反应中其余组分的反应速率均可确定。由于反应过程中反应物逐渐减少，产物逐渐增加，为保持反应速率恒为正值，故反应物的反应速率前用负号，表示消失的速率；反应产物的反应速率前用正号，表示生成的速率。

不同反应的速率相差悬殊。有的反应进行的非常快，如重质油生产汽油的催化裂化反应只需几秒钟即可完成；有的反应则进行得非常缓慢，如废水的生物降解处理往往需要几天才能完成。图 1.5 形象地表示了自然界和工程上某些反应的速率。

例 1-8 某催化裂化装置每天加工 6000 m^3 原料油，原料油的密度为 900 kg/m^3 ，相对平均分子质量为 282，反应器内催化剂藏量为 50 t ，催化剂密度为 800

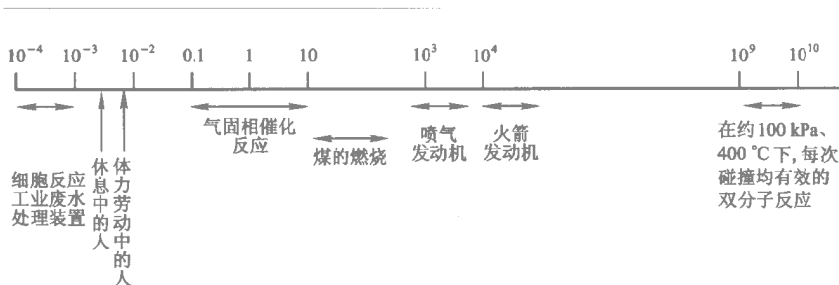


图 1.5 各种反应的反应速率 $\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}\right)$

kg/m^3 ，设原料油的转化率为 60%，分别计算以单位催化剂质量和体积为基准的反应速率。

$$\text{解：每秒钟加工原料油量} = \frac{6000 \times 900}{282 \times 24 \times 3600} = 222 \text{ mol/s}$$

$$\text{每秒钟反应量} = 222 \times 0.6 = 133 \text{ mol/s}$$

$$\text{反应速率} = \frac{133}{50 \times 10^3} = 2.66 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{kg cat} \cdot \text{s})$$

$$= 2.13 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ cat} \cdot \text{s})$$

2. 特征反应时间

除反应速率外，在化学反应器分析中，还常用特征反应时间来表示反应的快慢。特征反应时间的定义为：以反应物系初始浓度 c_{A0} 下的反应速率（初始反应速率）将浓度为 c_{A0} 的反应物耗尽所需的时间。当采用幂函数型动力学方程时，可表示为：

$$t_r = \frac{c_{A0}}{k c_{A0}^n} = \frac{1}{k c_{A0}^{n-1}} \quad (1.47)$$

可见 对一级反应， $n=1$ ， $t_r = \frac{1}{k}$ ，对零级反应， $n=0$ ， $t_r = \frac{c_{A0}}{k}$ 。

特征反应时间和反应实际进行的时间是含义完全不同的两个概念。特征反应时间是一表示反应体系动力学特征的参数，而反应实际进行的时间是指反应物料在反应器中停留的时间。当反应实际进行时间等于特征反应时间 t_r 时，不同级数的反应所能达到的转化率是不同的。

对零级反应：

$$-\frac{dc_A}{dt} = k$$

$$\int_{c_{A0}}^{c_A} dc_A = - \int_0^{t_r} k dt = -k t_r$$

$$c_{A0} - c_A = kt_r = c_{A0}$$

有 $c_A = 0$, 即 $x_A = 1$

说明对零级反应, 当反应实际进行时间等于特征反应时间 t_r 时, 反应物将完全转化。

但是, 对一级反应则有:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$$

$$\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = - \int_0^{t_r} k dt = -kt_r = -1$$

$$\ln \frac{c_A}{c_{A0}} = -1$$

$$c_A = e^{-1} c_{A0} = 0.37 c_{A0}$$

说明对一级反应, 当反应实际进行时间等于特征反应时间 t_r 时, 其转化率只有 63%。实际上, 对任何高于零级的反应, 当反应实际进行时间等于特征反应时间 t_r 时, 反应物的转化率均小于 1。

和特征反应时间类似, 在描述反应器中发生的其他过程, 如流动、反应相外传质、反应相内传质的快慢时, 也可引入相应的特征时间, 如停留时间、外部扩散时间、内部扩散时间等, 这就为比较极限情况下这些过程的速率提供了统一的标准。反应过程和反应器分析中使用的各种量纲为一数群都可用这些特征时间的比值来定义, 并可利用这些量纲为一数群的大小来判断各种因素(化学的和物理的)对反应过程的影响程度或过程的控制因素。

二、幂函数型动力学方程

温度和浓度是影响反应速率的主要因素, 描述温度、浓度和反应速率关系的数学式称为反应动力学方程。反应动力学方程原则上可用下式表示:

$$r_i = f(c, T) \quad (1.48)$$

式中 c 为参与反应的各组分浓度向量, T 为反应温度。工程上常用的反应动力学方程的数学形式主要有两种: 幂函数型和双曲线型。

在幂函数型动力学方程中, 温度和浓度被认为是独立地影响反应速率的, 所以式 (1.48) 可改写为:

$$r_i = f_c(c) f_T(T) \quad (1.49)$$

式中, $f_c(c)$ 表示浓度对反应速率的影响, $f_T(T)$ 即反应速率常数 k 表示温度对反应速率的影响。由于 $f_c(c)$ 通常采用幂函数形式故名之。这种变量分离虽然并无理论上的必然性, 但大量实验表明这种分离是可以接受的, 而且能给反应动力学数据的测定和处理带来很大的方便。

1. 温度对反应速率的影响

对大多数化学反应, 反应速率常数 k 与反应温度的关系可用负指数函数近似表示:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.50)$$

式中 k_0 称为频率因子或指前因子, E 为反应活化能, R 为摩尔气体常数 [$R = 8.314 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K}) = 1.987 \text{ kcal}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$], T 为热力学温度。

式 1.50 即为著名的 Arrhenius 方程, 它是由瑞典化学家 Arrhenius 根据热力学原理推测的^[12] 并为大量实验数据所证实。

前已述及, 对可逆反应 $A \rightleftharpoons R$ 化学平衡常数 K 与温度的关系可用 van't Hoff 方程(1.25)表示

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

式中 ΔH 为反应热。根据平衡常数的定义 $K = \frac{k_1}{k_2}$, 上式可写为

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} - \frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Arrhenius 由此推测, k_1 和 k_2 与温度的关系与式 1.25 应是相似的:

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \quad (1.51)$$

和

$$\frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} \quad (1.52)$$

而

$$E_1 - E_2 = \Delta H \quad (1.53)$$

将式(1.51)或(1.52)积分可得:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln k_0 \quad (1.54)$$

此式即相当于对式 (1.50) 两边取对数。由式 (1.54) 可见, 以 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图应为一直线, 直线的斜率为 $-\frac{E}{R}$ 截距为 $\ln k_0$, 由此可由不同温度下的反应速率常数求得反应活化能 E 和频率因子 k_0 。

活化能是表征化学反应特征的一个重要参数, 其物理意义可解释为分子发生反应时需越过一定的能垒, 如图 1.6 所示。图中 U_A 表示反应物分子 A 的平均能量, U_R 表示产物分子 R 的平均能量。在 $A \rightarrow R$ 的正反应中分子 A 要越过的能垒为 E_1 而逆反应 $R \rightarrow A$ 中分子 R 要越过的能垒为 E_2 。这说明在反应系统中不是所有的 A 分子都能变成 R 分子, 只有能量比平均能量 U_A 高出 E_1 以上的那部分 A 分子才能越过能垒变成 R 分子 这部分 A 分子称为活化分子, 而越过能垒所需要的能量 E_1 即为正反应 $A \rightarrow R$ 的活化能 而 E_2 则为逆反应 $R \rightarrow A$ 的活化能。由此可见, 活化能的大小是反应难易程度的一种标志。活化能高, 反应难以进行; 活化能低, 反应容易进行。但是由式 (1.50) 可见活化能不是决定反应难易的惟一因素, 它与频率因子 k_0 共同决定反应速率常数的大小。

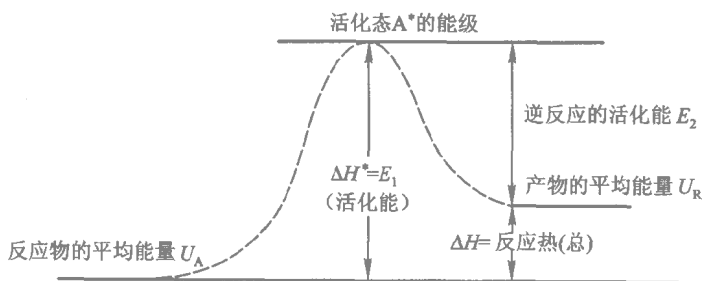


图 1.6 反应过程初始、活化和终了状态的能量水平

式 (1.51) 可改写为：

$$\frac{dk}{k dT} \approx \frac{E}{RT^2} \quad (1.55)$$

可见, 在一定温度下活化能 E 越大, $\frac{dk}{k dT}$ 也越大, 即反应速率随温度的变化越显著。因此, 活化能又是反应速率对温度敏感性的一种度量。对大多数工业反应过程, 活化能的数值在 $20 \sim 200 \text{ kJ/mol}$ 之间。由式 (1.55)

还可看出,对活化能 E 为一定值的反应,温度越高, $\frac{dk}{k dT}$ 越小,即在高温下,反应速率随温度的变化不及低温时敏感。表 1.1 列出了活化能为 40 kJ/mol、160 kJ/mol、280 kJ/mol 和 400 kJ/mol 的反应,在不同反应温度下,使反应速率增加一倍所需的温升,可以对上述结论有一直观的印象。例如当反应温度为 400℃ 时,若活化能为 40 kJ/mol 为使反应速率增加一倍所需的温升为 65℃ 对活化能为 160 kJ/mol 的反应,所需温升为 16℃ 而活化能为 400 kJ/mol 的反应,所需温升只有 6.5℃。

表 1.1 不同反应温度和活化能下使反应速率加倍所需的温升

平均反应温度/℃	活化能/kJ·mol ⁻¹			
	40	160	280	400
0	11	2.7	1.5	1.1
400	65	16	9.3	6.5
1 000	233	58	33	23
2 000	744	185	106	74

2. 浓度对反应速率的影响

早期的动力学研究发现化学反应速率和反应物浓度之间存在简单关系。例如,在乙醇和乙酸的酯化反应中反应速率与乙醇浓度和乙酸浓度成正比。一般而言,对不可逆反应



组分 A 的消失速率可表示为

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^\alpha c_B^\beta \quad (1.56)$$

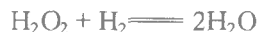
式中幂 α 称为组分 A 的反应级数 幂 β 称为组分 B 的反应级数。

需要指出的是,幂级数和化学计量系数反映了不同的概念。在上述例子中 α 不一定等于 a , β 不一定等于 b 。出现这种情况的原因是化学反应通常并不是按化学计量方程一步完成的,而是要经历若干基元反应。因此,总反应速率是各基元反应速率的综合,而且主要是由最慢的一步基元反应的速率决定的。例如,对反应



研究发现该反应对 H_2 为一级 对 NO 为二级,而不是如化学计量方程所

期望的，对两种反应物都是二级。这是因为该反应实际上是通过以下两个基元反应完成的



其中，第一个基元反应是整个反应的速率控制步骤。对基元反应而言，各反应物的化学计量系数和反应级数是一致的。因此，在第一个基元反应中， NO 的反应级数为二级， H_2 的反应级数为一级。

表 1.2 不同级数反应的反应速率随浓度的变化

转化率	反应物浓度	相对反应速率		
		零级反应	一级反应	二级反应
0	1	1	1	1
0.3	0.7	1	0.7	0.49
0.5	0.5	1	0.5	0.25
0.7	0.3	1	0.3	0.09
0.9	0.1	1	0.1	0.01
0.99	0.01	1	0.01	0.0001

反应级数是反应速率随浓度变化的敏感程度的一种度量。反应级数越高，浓度对反应速率的影响越大。表 1.2 为不同级数反应的反应速率随浓度变化的情况。由表可见，除零级反应外，随着转化率提高，反应物浓度下降，反应速率显著下降，二级反应的下降幅度较一级反应更甚。特别在反应末期，反应速率极慢。由此不难想象，当要求高转化率时，反应的大部分时间将花在反应末期。

三、双曲线型反应动力学方程

双曲线型反应动力学方程是由 Hinshelwood 在研究气固相催化反应动力学时，根据 Langmuir 的均匀表面吸附理论导出的，其后 Hougen 和 Watson^[13]用此模型成功地处理了许多气固相催化反应，使它成为一种广泛应用的方法。因此，双曲线型动力学方程又被称为 Langmuir - Hinshelwood 方程或 Hougen - Watson 方程。

双曲线型反应动力学模型的基本假定是：

催化剂的所有活性中心的动力学性质和热力学性质都是均一的，吸附分子间除了对活性中心的竞争外，不存在其他相互作用。

吸附、反应、脱附三步骤中有一步骤是速率控制步骤，其余步骤被

认为处于平衡状态。

方程中的所有参数都根据反应的实验数据确定，不独立进行吸附常数的测定。

对表面反应的详细机理不作任何假设。

现以反应 $A + B \rightleftharpoons R + S$ 为例，导出当吸附组分间的表面反应为速率控制步骤时的双曲线型反应动力学方程。

若以 σ 表示催化剂上的一个活性中心，则上述反应的机理可设想如下：

反应物的吸附



表面反应



反应产物的脱附



若以 c_A, c_B, c_R, c_S 分别代表催化剂活性中心上各组分的吸附分率，正反应速率正比于组分 A、B 的吸附分率，逆反应速率正比于组分 R、S 的吸附分率，则净反应速率可表示为：

$$\begin{aligned} -r_A &= k_f c_A c_B - k_r c_R c_S \\ &= k_f (c_A c_B - c_R c_S / K) \end{aligned}$$

式中 k_f 为正反应速率常数， k_r 为逆反应速率常数， K 为化学平衡常数，

$$K = \frac{k_f}{k_r}。$$

因为各组分的吸附、脱附均达到平衡，所以各组分的吸附分率可根据 Langmuir 均匀表面吸附理论导出。各组分的吸附速率与未占据的活性中心分率和该组分的气相分压成正比：

$$r_{Ma} = k_{Ma} p_M (1 - \sum c_M) \quad M = A, B, R, S \quad (1.58)$$

各组分的脱附速率与该组分的吸附分率成正比：

$$r_{Md} = k_{Md} c_M \quad M = A, B, R, S \quad (1.59)$$

达到吸附平衡时 $r_{Ma} = r_{Md}$ 故有：

$$k_{M\delta} p_M (1 - \sum c_M) = k_{Md} c_M \quad M = A, B, R, S \quad (1.60)$$

由上式不难导出：

$$c_M = \frac{K_M p_M}{1 + \sum K_M p_M} \quad M = A, B, R, S \quad (1.61)$$

式中, K_M 为组分 M 的吸附平衡常数, p_M 为组分 M 的气相分压。

将式 (1.61) 代入式 1.57 得

$$-r_A = \frac{k_f(p_A p_B - p_R p_S / K)}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S)^2} \quad (1.62)$$

若假设组分 A 的吸附为速率控制步骤, 用类似方法可导出速率方程为

$$-r_A = \frac{k_f \left(p_A - \frac{p_R p_S}{K p_B} \right)}{1 + \frac{K_A p_R p_S}{K p_B} + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S} \quad (1.63)$$

由式 (1.62) 和 (1.63) 不难看出, 双曲线型动力学方程的一般形式为:

$$r = \frac{k \text{ (推动力项)}}{\text{(吸附项)}^n} \quad (1.64)$$

推动力项表示对化学平衡状态的偏离, 当反应速率为零时, 此项即还原为化学平衡式。

表 1.3 双曲线型动力学方程中的推动力项

反应机理	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R + S$	$A + B \rightleftharpoons R$	$A + B \rightleftharpoons R + S$
A 的吸附控制	$p_A - \frac{p_R}{K}$	$p_A - \frac{p_R p_S}{K}$	$p_A - \frac{p_R}{K p_B}$	$p_A - \frac{p_R p_S}{K p_B}$
B 的吸附控制	0	0	$p_B - \frac{p_R}{K p_A}$	$p_B - \frac{p_R p_S}{K p_A}$
R 的脱附控制	$p_A - \frac{p_R}{K}$	$\frac{p_A}{p_S} - \frac{p_R}{K}$	$p_A p_B - \frac{p_R}{K}$	$\frac{p_A p_B}{p_S} - \frac{p_R}{K}$
表面反应控制	$p_A - \frac{p_R}{K}$	$p_A - \frac{p_R p_S}{K}$	$p_A p_B - \frac{p_R}{K}$	$p_A p_B - \frac{p_R p_S}{K}$
A 的碰撞控制 (A 未被吸附)	0	0	$p_A p_B - \frac{p_R}{K}$	$p_A p_B - \frac{p_R p_S}{K}$
均相反应控制	$p_A - \frac{p_R}{K}$	$p_A - \frac{p_R p_S}{K}$	$p_A p_B - \frac{p_R}{K}$	$p_A p_B - \frac{p_R p_S}{K}$

吸附项以组分分压和吸附平衡常数的乘积表示各组分对活性中心竞争所产生的影响。在吸附项中应包括所有吸附量不能忽略的组分。如果有某种不参与反应的惰性组分 I 被活性中心吸附, 则式 (1.62) 或 (1.63) 的吸附项中还应增加一项 $K_I p_I$ 。这种方法可用于处理催化剂暂时中毒问题。

表 1.4 双曲线型动力学方程中的吸附项
 $[1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S + K_I p_I]^n$ 的替代式

反应机理	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R + S$	$A + B \rightleftharpoons R$	$A + B \rightleftharpoons R + S$
A 的吸附控制时 $K_A p_A$ 替换为	$\frac{K_A p_R}{K}$	$\frac{K_A p_R p_S}{K}$	$\frac{K_A p_R}{K p_B}$	$\frac{K_A p_R p_S}{K p_B}$
B 的吸附控制时 $K_B p_B$ 替换为	0	0	$\frac{K_B p_R}{K p_A}$	$\frac{K_B p_R p_S}{K p_A}$
R 的脱附控制时 $K_R p_R$ 替换为	$K K_R p_A$	$K K_R \frac{p_A}{p_S}$	$K K_R p_A p_B$	$\frac{K K_R p_A p_B}{p_S}$
A 的吸附控制, A 又发生离解时 $K_A p_A$ 替换为	$\sqrt{\frac{K_A p_R}{K}}$	$\sqrt{\frac{K_A p_R p_S}{K}}$	$\sqrt{\frac{K_A p_R}{K p_B}}$	$\sqrt{\frac{K_A p_R p_S}{K p_B}}$
A 达到平衡吸附, A 又发生离解时 $K_A p_A$ 替换为	$\sqrt{K_A p_A}$	$\sqrt{K_A p_A}$	$\sqrt{K_A p_A}$	$\sqrt{K_A p_A}$
A 不被吸附时 $K_A p_A$ 替换为 (对 其他不吸附分子 相同)	0	0	0	0

吸附项幂指数 n 通常对单分子反应为 1 对双分子反应为 2。如果反应计量式的一边是单分子反应, 另一边是双分子反应, 则当假设一种产物不吸附时 $n = 1$, 而当两者都吸附且假设单分子反应一边的反应物必须同相邻的一个空位活性中心起作用时 $n = 2$ 。

Yang 杨光华 和 Hougen^[14] 对单分子反应和双分子反应导出了不同速率控制步骤的双曲线型动力学方程。这些方程的推动力项、吸附项和指数 n 分别列于表 1.3~1.5。利用这些表很容易写出不同机理、不同速率控制步骤的气固相催化反应的双曲线型动力学方程。

表 1.5 双曲线型动力学方程中吸附项的指数

A 吸附控制,但不离解	$n = 1$
R 脱附控制	$n = 1$
A 吸附控制,且发生离解	$n = 2$
反应 $A + B \rightleftharpoons R$, A 碰撞控制,不离解	$n = 1$
反应 $A + B \rightleftharpoons R + S$, A 碰撞控制,不离解	$n = 2$
均相反应	$n = 0$
表面反应控制	

四、两类反应动力学方程的评价

上述两类动力学模型都具有很强的拟合实验数据的能力, 都既可用于均相反应体系, 也可用于非均相反应体系。对气固相催化反应过程, 幂函数型动力学方程可由捷姆金的非均匀表面吸附理论导出^[15] 但更常见的是将它作为一种纯经验的关联方式去拟合反应动力学的实验数据。虽然, 在这种情况下幂函数型动力学方程不能提供关于反应机理的任何信息, 但因为这种方程形式简单、参数数目少, 通常也能够精确地拟合实验数据, 所以在非均相反应过程开发和工业反应器设计中还是得到了广泛的应用。

在数学形式上, 幂函数型模型可以看成是双曲线型模型的一种简化, 当双曲线型模型分母中各吸附项的数值 ($K_A p_A, K_B p_B$) 远小于 1 而可忽略时, 双曲线型模型即简化为幂函数型模型。

就应用角度而言, 这两种动力学方程各有优缺点。幂函数型模型形式简单, 反应组分浓度和反应温度对反应速率的影响直观, 模型参数的数目一般较双曲线型模型少, 实验数据处理和参数估值都比较容易。但是, 如果反应产物对反应起抑制作用, 反应产物的浓度将出现在反应动力学方程中:

$$-r_A = k \frac{c_A^a c_B^b}{c_R^\gamma c_S^\delta} \quad (1.65)$$

当反应开始时反应产物的浓度为零, 反应速率将趋于无穷大。显然,

这是不符合事实的，而用双曲型模型将上式改写为：

$$-r_A = k \frac{c_A^\alpha c_B^\beta}{1 + K' c_R^\gamma c_S^\delta} \quad (1.66)$$

即可避免上述困难。

另外，在双分子反应中，如果某一组分会在催化剂表面产生强吸附，导致在不同浓度区间里，该组分浓度对反应速率有相反的影响，幂函数型模型无法反映系统的这种特点，而必须采用双曲线型模型。CO 在铂催化剂上的氧化反应是这类反应的一个重要例子。由于 CO 会在铂催化剂表面产生强吸附，当 CO 浓度较低时反应速率随 CO 浓度增加而增加，当 CO 浓度超过某临界值，在温度为 200~370℃ 时，其分压大于 270 Pa 后，由于活性中心绝大部分被 CO 占领，反应速率反随 CO 浓度增加而减小。CO 在铂催化剂上的氧化反应速率和 CO 浓度的关系如图 1.7 所示。

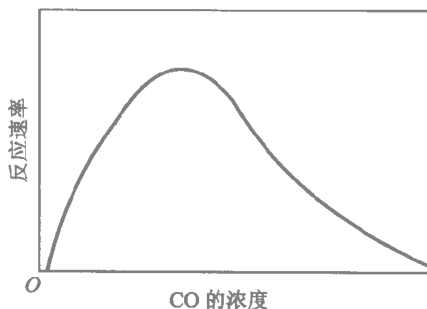


图 1.7 铂催化剂上 CO 氧化反应速率和 CO 浓度的关系

Voltz 等^[16]等利用 Langmuir 吸附动力学导出铂催化剂上 CO 的氧化速率可表示为：

$$-r_{CO} = \frac{k c_{CO}}{(1 + K_{CO} c_{CO})^2} \quad (1.67)$$

当 c_{CO} 很小， $1 \gg K_{CO} c_{CO}$ 时， $r = k c_{CO}$ 表现出一级反应的特点；当 c_{CO} 很大， $1 \ll K_{CO} c_{CO}$ 时， $r = \frac{k'}{c_{CO}}$ （ $k' = \frac{k}{K_{CO}^2}$ ），表现出负一级反应的特点。

虽然，双曲线型模型具有比幂函数型模型更强的拟合实验数据的能力，但是不论 Hinshelwood 还是 Hougen 和 Watson 都不认为他们提出的方程式有重大的理论意义。他们强调模型方程中的吸附常数不能靠单独测定吸附性质来确定，而必须和反应速率常数一起由反应动力学实验确定。这说明模型方程中的吸附平衡常数并不是真正的吸附平衡常数，模型假设的反应机理和实际反应机理也会有相当的距离。

化学反应的机理通常是十分复杂的。一些看起来相当简单的反应的机理至今也没有完全搞清。因此，不论是双曲线型模型还是幂函数型模

型，都只是可以用来拟合反应动力学实验数据的一种函数形式。由于这两种方程在数学上的适应性极强，对同一组实验数据可同时用这两种方程拟合的例子也是屡见不鲜的。从这个意义上讲，目前工程上应用的绝大多数动力学模型都不是机理模型，在原实验范围之外作大幅度的外推都是有风险的。

第四节 工程反应动力学的实验研究方法

虽然，化学家一直在致力于通过理论计算确定化学反应的机理和速率，但对大多数反应体系，这类理论计算所能达到的准确程度尚不能满足工业反应过程开发和反应器设计的要求。所以，实验研究仍是认识反应过程动力学特征的主要途径。反应工程在其发展过程中已形成了一整套动力学实验测定和数据处理的方法。

一、反应动力学实验研究的决策

建立一可靠的、能用于工业反应器设计的反应动力学模型至今仍是一项十分困难的任务。究其原因主要有：

测量误差的影响。不论是组成分析还是温度测量都不可避免地带有误差，而反应速率对浓度、温度的变化又很敏感，往往难以保证实验测得的反应速率就是仪器指示的浓度、温度条件下的反应速率。

流动、传热、传质等传递过程的干扰。在实验室反应器中往往会存在流动的不均匀性（如固定床实验反应器中可能存在的短路和死区）和由于反应相内外的传热、传质造成的微元尺度上的温度、浓度的分布，消除或准确估计这些传递因素对反应速率的影响往往是相当困难的。

实验结果的代表性问题。实验室反应器通常都是很小的，例如用于研究气固相催化反应的实验室反应器中装的催化剂往往只有几克，甚至不足一克，如何保证由这么少量的催化剂所得到的结果，能够代表用于工业反应器的几吨甚至几十吨催化剂的性能呢？

因此，在反应过程开发中，要不要进行以建立反应动力学模型为目的的动力学研究，应该采用何种形式来表达动力学研究的结果是一个需全面考虑，然后作出慎重决策的问题。下面几个方面是必须考虑的。

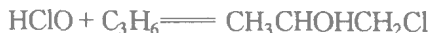
在目前的技术条件（实验反应器、分析仪器、计算能力等）下，有可能建立一具有实际应用价值的反应动力学模型。如果能够获得一可靠的动力学模型，在反应器的开发中无疑会成为一强有力的工具，但应该指

出动力学模型并不是反应器开发的必要条件。在化学工业发展的历史中，在没有动力学模型的条件下开发成功的反应器不乏其例。究其原因无非一是不可能，二是无必要。重质油的流化催化裂化在 1942 年就实现了工业化，但由于这是一涉及成千上万个组分和反应的复杂反应过程，在当时和之后相当长的一段时间内都不知道应该如何去描述这样一个反应过程。直至 20 世纪 60 年代末，某些先驱者提出了集总动力学的概念（见本书第八章），催化裂化过程反应动力学的研究才逐步开展起来，而此时工业流化催化裂化装置已运转了四分之一个世纪了。今天的技术条件当然不是几十年前所能比的，但对某些或者反应本身非常复杂，或者传递过程对反应的影响非常复杂的反应过程，要建立一可靠的、能用于工业反应器设计的反应动力学模型依然有难以逾越的困难，这时另辟蹊径才是一种明智的选择。

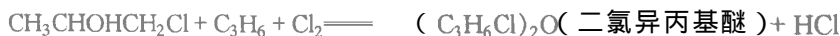
分析过程的控制因素是动力学因素，还是热力学因素或传递过程因素。如果过程的控制因素不是动力学因素，花费大量的精力去研究反应动力学，多半是不必要的，甚至可能是南辕北辙。氯醇法是生产环氧丙烷的主要方法之一（在我国目前仍是惟一的方法），其生产工艺的第一步反应是丙烯和氯气在水溶液中生成氯丙醇的氯醇化反应，该反应实际上由溶氯和氯醇化两步组成。氯气首先溶于水生成次氯酸：



然后，次氯酸和丙烯反应生成氯丙醇



该反应的主要副反应有



20 世纪 80 年代初，我国环氧丙烷生产企业氯醇化反应的收率（以丙烯为基准）普遍只有 86% 左右，而当时的世界先进水平为 93% 左右。谢声礼、陈敏恒等^[17]接受某企业的委托，研究提高氯醇化反应收率的途径。他们通过分析文献资料、工业反应器操作数据，并经实验室研究证实：影响氯醇化反应收率的主要因素是在氯醇化反应器中游离氯气的数量，即问题虽然发生在氯醇化反应器中，原因却应到溶氯器中去找。研究发现溶氯是一快反应过程，由反应工程知识可知，对快速气液反应，过程的控制因素是相际传质，而不是化学反应。因此，解决问题的途径不是仔细研究溶

氯和（或）氯醇化反应的动力学，而是如何增强相际传质。当时该企业溶氯器采用鼓泡塔，而鼓泡塔是一种适用于慢反应的持液量大、相界面积极小的气液反应器（参见本书第六章），用于溶氯显然是不合适的。于是他们把溶氯器改为相界面积极大的填料塔，在实验室反应器中，氯醇化反应收率达到了 94%，在中试装置和工业生产装置中，氯醇化反应收率也分别达到了 93.5% 和 93%，达到了国际先进水平。

有无可能通过实验找到放大判据。化学反应过程开发的核心问题是灵敏度分析，即确定影响反应结果的主要因素，并在反应器放大过程中使这些主要因素的偏差和波动控制在允许范围内。进行灵敏度分析有两种方法：数学模拟法和实验鉴别法。当能够获得可靠的反应器数学模型（包括反应动力学模型和反应器传递模型）时，当然可以考虑采用数学模拟法。而当建立可靠的反应器数学模型有困难，或实验鉴别法更简便时，则不必拘泥于数学模拟法一条途径。陈敏恒、袁渭康等^[18]在进行丁烯氧化脱氢制丁二烯的过程开发时，利用该反应过程将采用固定床绝热反应器，而这种反应器的反应结果将完全由反应器进口条件决定的特点（参见本书第五章），通过实验研究确证在反应器进口原料气配比（物质的量比）为 $C_4H_8:O_2:H_2O=1:0.6\sim0.65:12\sim16$ 进口温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 进口气速为 $0.52\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 的条件下可保证实现丁烯转化率大于 60%，丁二烯选择性大于 93% 的开发目标，在放大过程中需解决的惟一问题是如何保证大型反应器中的气流均布，他们通过大型冷模试验解决了这一问题，成功实现了从小试直接放大到万吨规模的生产装置，在工业装置中全面达到了实验室研究的指标。

总之，作为一个成熟的化学工程师和反应工程研究者，在接受一项反应过程的开发任务后，不应不管过程的特点，就一头扎入既耗时、又费钱的反应动力学模型的研究中，而应通过仔细分析文献资料，工业装置操作数据（如果能得到的话）和必要的预实验结果，对是否需要并有可能进行反应动力学模型研究作一慎重的决策，这往往是关系到反应过程开发成败和效率的重要决策。

二、反应动力学实验研究结果的表达方式

反应动力学实验研究结果通常以反应动力学模型的方式来表达。按照对反应动力学规律认识程度的差异，反应动力学模型可分为三类：机理的动力学模型，半经验的动力学模型，经验的动力学模型。不应简单地以为认识程度最深刻的机理模型就是最好的模型，应善于根据所研究的反应过程的复杂程度和应用目的，对采用或建立哪一类反应动力学模型作

出适宜的抉择。

1. 机理的动力学模型

绝大多数化学反应并不是按照化学反应计量方程所表示的那样一步完成的，而是要经过生成中间产物（如自由基、正碳离子）的许多步骤才能完成。机理的动力学研究即根据测定的动力学数据和物理化学的观察研究，例如光谱研究和同位素研究等，来确定完成整个反应过程的一系列简单步骤——基元反应及其速率控制步骤。在如此确定的反应机理的基础上建立的反应动力学模型称为机理动力学模型。将机理动力学模型和描述反应器中各种物理传递过程的模型相结合，可以外推到较宽的范围去模拟、预测反应器的行为。但即使这种模型可能具有较大的应用价值，建立这样一个模型需要花费很长的时间和大量的人力、物力也是显而易见的。实际上，即使对一些相当简单的反应，在进行了长期的研究后，其详细机理和相应的速率方程仍未完全弄清。因此，对大多数工业反应过程，这种研究方法是不现实的，特别是对新过程的开发，为了进行竞争必须缩短开发周期，进行长时间的动力学研究更是不适宜的。但是，某些现有的工艺过程，特别是那些反应不太复杂、生产规模又大的过程可能从支持动力学基础研究中获益。因为动力学基础研究可指导改进装置的操作。而对这些大型生产装置，即使产率上有很小的提高也能带来可观的经济效益。合成氨的生产即是这样的一个例子，对变换反应和氨合成反应都进行了广泛的机理研究。另外需提及的是，准备进行机理研究的反应过程，所采用的反应器形式最好是传递过程比较简单的，如绝热固定床反应器、搅拌釜式反应器等；对传递过程比较复杂的反应器，如换热式固定床反应器、流化床反应器，由于反应器传递模型中将包含许多不确定因素，应用机理动力学模型预测的反应结果的可靠性也必然降低。

2. 半经验的动力学模型

这种模型根据有关反应系统的化学知识，假定一系列化学反应，写出其化学计量方程。计量式中的反应物和生成物一般是若干种分子，但对某些复杂反应系统，也可能是虚拟的集总组分（见第八章），所假设的反应必须足以描述反应系统的主要特征，如主要反应产物的分布。然后按照标准形式（幂函数型或双曲线型）写出每个反应的速率方程。再根据等温（或不等温）的实验数据，估计模型参数。这类模型具有一定的外推能力，但外推的范围不如机理模型大，结果也不如机理模型可靠。这是工业反应过程开发中最常用的一种动力学模型，因为它所需要的时间和费用比前一种方法少得多，所建立的模型已可以满足工业反应器设计的需要。在化学反应工程发展过程中，已形成了一整套实验测定和数据处理方法，

以进行这种半经验的动力学研究。在进行机理的或半经验的反应动力学研究时，通常应尽可能排除传递过程对化学反应的干扰，已有多种实验反应器可满足这种要求。

3. 经验的动力学模型

这种模型系根据在和工业反应器结构相似的模式反应器（或中试反应器）中进行的反应条件对反应结果影响的研究，将所得结果用简单的代数方程（如多项式）或图表表达，用于指导工业反应器的设计。例如，对采用绝热固定床反应器的工业反应过程，在实验室研究中也采用绝热反应器，因为绝热反应器的反应结果完全由进口条件（进口组成、温度、流量等）确定，所以只需测定不同进口条件下反应的转化率和选择性，并将结果关联成代数方程，即可用于工业反应器的设计计算。对采用列管式固定床反应器的工业反应过程，可采用单管反应器进行动力学研究。单管反应器的管径和管长均设计成和工业列管反应器的反应管相同。在这种条件下，反应结果将由进口条件和冷却（或加热）介质温度确定。研究不同操作条件下的反应结果，即可得到反应器的可操作区，掌握不同操作条件下反应结果变化的规律。

这种方法的优点是避免了为建立机理的或半经验的反应动力学模型将面临的种种困难，而且其结果可以直接应用于反应器的放大设计。在适当的条件下，应用这种方法往往可以收到事半功倍的效果。但是，在采用这种方法进行动力学研究时，影响反应结果的不仅有动力学因素，而且有反应器中的所有传递因素。因此，当采用这种方法时，反应器的选型必须已经确定，而对列管式反应器来说，反应管的直径和长度也必须确定。此外，因为这种方法所提供的操作条件和反应结果之间的关系，完全没有涉及过程的机理，所以只能内插使用，不宜进行外推。

三、实验反应器

已经设计出多种多样结构精巧的动力学实验反应器，可以在严格控制的操作条件（温度、流量等）下，研究化学反应的规律。从方法论的角度看，其主要类型有：积分反应器，微分反应器，无梯度循环反应器，脉冲反应器，瞬态响应反应器。

在选择实验室反应器时，通常需要考虑以下因素：① 取样和分析简便 ② 等温性或绝热性好 ③ 流型接近活塞流或全混流 ④ 停留时间能精确确定 ⑤ 实验数据容易处理 ⑥ 结构简单、造价低。一种实验反应器很难同时满足这六个条件。所以需要根据研究目的和反应过程的特征进行权衡和选择。

1. 积分反应器

积分反应器和微分反应器这两个概念的差别仅仅在方法论的意义上，而不意味着两者在结构上一定有什么原则的区别。

常用的积分反应器有间歇搅拌釜式反应器和连续流动管式反应器。连续流动积分反应器系指经过反应器后反应物系的组成发生了显著的变化。

积分反应器通常在等温条件下进行操作。对管式反应器，可以通过多种手段使之形成足够长的等温段，如可在反应管外按一定方式缠绕电热丝，也可将反应管浸没在流化砂浴中。

用间歇搅拌釜进行实验时，可通过按时取样分析获得反应物系组成随时间变化的数据。用流动管式反应器进行实验时，则可在不同反应物流量（即不同反应空时）下测定反应器出口组成，得到反应器出口组成或转化率与反应空时的关系。图 1.8 为反应物转化率随反应空时的变化，图中不同曲线表示不同反应温度下的实验结果。可见，积分反应器不能直接测得反应速率。

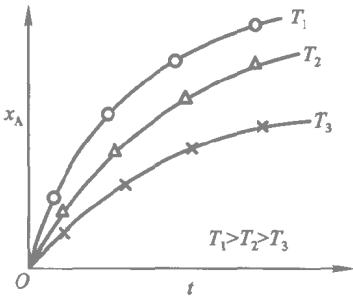


图 1.8 积分反应器的实验结果

当反应热效应较大时，在流动管式积分反应器中要维持等温条件往往相当困难。维持等温可以采用的措施有：① 采用直径较小的反应管，但当催化剂粒径和反应管径之比 $\frac{d_p}{d_t} > \left(\frac{1}{6} \sim \frac{1}{10}\right)$ ，可能产生严重的沟流；采用较低的床高，但可能导致较大的返混而偏离活塞流模型；用惰性固体稀释催化剂。

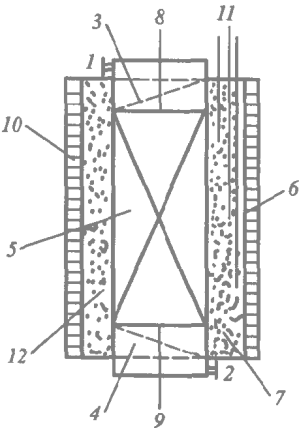


图 1.9 绝热式流动管式积分反应器
1,2 反应器进、出口；3,4 瓷球填料；
5 催化剂；6,10 电热丝；7,12 保温层；8,9,11 热电偶

对热效应较大的反应过程，另一种选择是采用如图 1.9 所示的绝热式积分反应器^[19]。为满足绝热要求，反

反应器外壁用绝热材料保温，并在保温层外不同高度处装有几段电热丝，以便分别控制保温层不同轴向位置的温度，使它尽可能接近床层温度分布。

绝热式积分反应器避免了床层温度分布的不确定性带来的困难。由于绝热反应器可以采用较粗的反应管，催化剂装填量比较大，也可以避免催化剂用量过少实验结果缺乏代表性的问题。但在这种反应器中，不同轴向位置处的组成和温度都不同，因此其数据处理比等温积分反应器复杂。

2. 微分反应器

实验室微分反应器通常为连续流动管式反应器。与管式积分反应器相比，两者结构上并无原则的差别。微分反应器指反应器中的浓度差和温度差足够小，在允许视作反应器内只存在单一浓度和单一温度的条件下，测定反应速率与浓度的关系。

微分反应器内各处反应速率接近相等，即：

$$-r_A = \frac{q_V}{V_R} (c_{A0} - c_{Af}) \quad (1.68)$$

式中 $-r_A$ 是浓度为 $\frac{c_{Af} + c_{A0}}{2}$ 时的反应速率。

为了求得不同浓度下的反应速率，需配制不同浓度的进料，一般可采用图 1.10 所示的两种方法：① 在进入微分反应器前将反应物和产物（或惰性组分）按比例混合；② 设置一预反应器，使部分物料经预转化，再与其余物料混合，然后进入微分反应器。

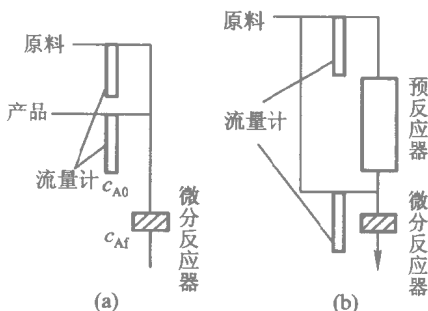


图 1.10 微分反应器进料组成的调节

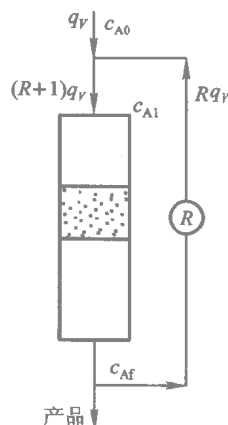


图 1.11 外循环反应器

采用微分反应器面临的最大困难是浓度分析的精度。因为微分反应器进出口浓度差很小，所以进出料组成分析的微小误差，就可能造成其差值的相当大的误差，从而使计算的反应量产生相当大的误差。因此，采用微分反应器的先决条件是有足够精确的分析方法。

3. 无梯度循环反应器

图 1.10(a) 中配料用的产物若直接由反应器出口返回，微分反应器就成为外循环反应器，如图 1.11 所示。在外循环反应器中，反应器的进料为新鲜进料（流量为 q_V ，浓度为 c_{A0} ）和循环物料（流量为 Rq_V ，浓度为 c_{Af} ）的混合物，流量为 $(R+1)q_V$ ，浓度为 c_{Ai} 。当循环比 R 足够大（ $R = 20 \sim 25$ ）时^[20]，反应器的单程转化率很低，反应器进口浓度 c_{Ai} 和出口浓度 c_{Af} 十分接近，反应器内不存在浓度梯度。外循环反应器的反应速率则可通过分析新鲜进料浓度 c_{A0} 和反应器出口浓度 c_{Af} ，由式 (1.68) 计算。由于物料循环使累计转化率较高， c_{A0} 和 c_{Af} 有较大的差值，因此对组成分析没有过分苛刻的要求。由此可见，循环反应器综合了积分反应器和微分反应器两者的优点，摒弃了他们的主要缺点，既能直接获单一浓度、单一温度下的反应速率，又没有难以解决的组成分析问题，不失为一种比较理想的进行反应动力学研究的工具。

但是，外循环反应器也存在一些缺点：为使反应器达到定常操作状态所需时间较长；外循环系统的自由体积较大，对同时存在均相反应的非均相催化反应系统会造成较大的误差；对循环泵的一些特殊要求，如不能污染反应物料（没有润滑剂泄漏），不易满足；特别对高温、高压下操作的反应系统，更难适用。

为了克服外循环反应器的缺点，又发明了内循环反应器。内循环反应器系在各种搅拌装置的驱动下，反应物料在反应器内部高速循环流动，使反应器内达到浓度和温度的均一。文献中常提到的无梯度反应器，通常即指这类反应器。当然，前面介绍的外循环反应器也可称为外循环无梯度反应器。

自 20 世纪 60 年代以来，已经发明了各种各样的结构各异的内循环反应器，有的已作为商品进入市场。但就固体催化剂所处的状态而言，内循环反应器可分为两类：一类固体催化剂处于运动状态；另一类则处于静止状态。

图 1.12(a) 为固体催化剂处于运动状态的转筐式内循环反应器。这种反应器于 1964 年由 Carberry^[21,22] 首先提出，因此也称为 Carberry 型无梯度反应器。催化剂装有多孔筛网制成的筐内，催化剂筐随搅拌轴一起旋转。搅拌轴上下均设有搅拌桨叶，使反应物料充分混合，并消除流体

和固体催化剂之间的外扩散阻力。

转筐式内循环反应器虽然出现较早，却没有被普遍采用。因为当催化剂筐处在要求的高转速下时，各小筐内催化剂装填方式和密度的微小差异，可能造成相当严重的动平衡问题，导致搅拌轴轴承很快损坏，与此同时，催化剂颗粒也可能因受到巨大的挤压力而破碎。另外，当用于高压反应体系时，由于气体混合物粘度增大，可能导致气体跟随转筐转动，使气固相间传质、传热速率降低。

图 1.12(b) 为一种固体催化剂静止的内循环反应器。这种反应器由 Bertý^[23] 于 1974 年首先提出，因此也称为 Bertý 型无梯度反应器。反应器下部装有一涡轮搅拌器，高速旋转时，涡轮中心产生负压，通过中心管吸入气体，而由涡轮外沿排出，自下而上通过环形催化剂床层，再进入中心管。涡轮搅拌器可以产生相当大的气体流速，这有利于降低气体和固体催化剂之间的传热传质阻力。固定催化剂床层还有一个好处，便于将热电偶插入催化剂床层可直接测量床层温度。

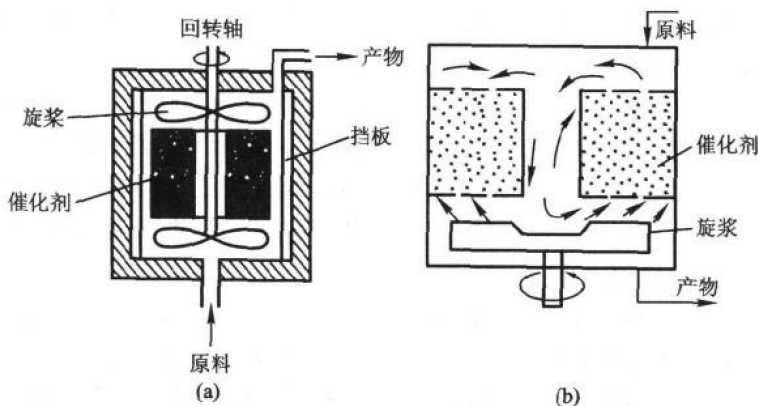


图 1.12 内循环无梯度反应器

4 脉冲反应器

脉冲反应器实际上是一种特殊的微分反应器，催化剂的装量通常仅为 0.01~1 g，所以只要反应热效应不是特别大，不难做到等温操作。图 1.13 为脉冲反应器的示意图。反应器直接与气相色谱仪相连接，反应物以脉冲方式输入反应器，因此脉冲反应器系处于非定常状态下进行操作。脉冲反应器能对反应物与催化剂的相互作用作快速观察，反应物用量少。但由于脉冲反应器的操作是非定常态的，反应器中反应物的浓度不仅是位置的函数，而且是时间的函数，因此实验结果的定量处理将涉及微分方

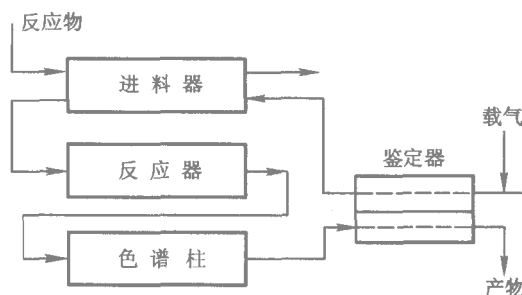


图 1.13 脉冲反应器示意图

程的求解，脉冲输入的定量描述，往往也要借助专门的实验测定。另外，在脉冲反应器中，反应物和催化剂表面间不一定能达到吸附平衡。如果催化剂的吸附状态会影响反应结果，特别是反应的选择性，脉冲反应器的实验结果和定态操作的反应器可能有差异。

5. 瞬态响应反应器

瞬态响应反应器^[24]系通过对定态连续流动反应器施加一扰动，观察达到新的定态过程中反应器的行为来提供有助于阐明反应机理和各基元反应步骤速率的信息。所施加的扰动可以是进料浓度、温度、压力和流率的变化，但对气固相催化反应而言，最常用的是浓度扰动。

瞬态响应反应器应满足以下要求。

(1) 反应器提供的瞬态响应数据应易于解释和分析。气固相催化反应的机理通常是很复杂的，所以用于数据分析的数学处理希望尽可能简单，以免复杂的数学处理掩盖了本征反应的细节。为满足这一要求，瞬态响应反应器通常采用微分管式反应器或内循环无梯度反应器。对这些反应器，其瞬态行为可用常微分方程描述，而不必借助偏微分方程。

(2) 反应器应配置一能对反应器的操作施加函数形式能精确描述的扰动的装置。常用的扰动的函数形式有矩形方波、正弦波和锯齿波。

(3) 反应器应配备适当的分析手段，以便精确地、最好是连续地分析反应器的出口物流，记录所有需要的组分的浓度变化。常用的分析手段有电子自旋共振、核磁共振、红外、紫外光谱等。

气固相催化反应过程通常由反应物吸附、表面反应、产物脱附等串联步骤组成。在定态条件下，这些步骤的速率是相等的，因此在定态的动力学研究中，很难获得速率控制步骤的直接证据，而瞬态响应反应器则能够提供有关反应机理的更确切、更可靠的信息。在催化研究中，应用瞬态响应法已有半个多世纪的历史，自 20 世纪 60 年代后期以来，这种方法也被

日益广泛地用于工程动力学的研究。

6. 实验反应器的比较^[25]

表 1.6 根据前面提出的对实验反应器的六项要求，综合评价了上面介绍的各种反应器。可见，没有一种反应器能全面满足反应动力学研究的各种要求。因此，在对一个新的反应系统或一种新的催化剂进行系统的动力学研究时，常需要同时采用几种不同的实验反应器，并把它们的结果进行比较，才能得到比较可靠的动力学数据。

表 1.6 实验反应器性能比较

反应器形式	取样和分析	等温性 (或绝热性)	停留时间	流型	数据处理	建造难易
间歇搅拌釜	F	G	G	G	F	G
等温积分反应器	G	F—G	G	G	F	G
绝热积分反应器	G	F—G	G	G	P	G
微分反应器	P—F	G	F	G	G	G
外循环反应器	G	G	G	G	G	F
内循环反应器	F—G	G	G	G	G	F
脉冲反应器	G	G	P	G	P	G
瞬态响应反应器	G	G	G	G	P	F

注：G=好 (Good), F=尚好 (Fair), P=差 (Poor)

四、实验的规划和设计

动力学研究是反应过程开发工作的一个组成部分，对实验研究进行规划和设计的目的是用最小的实验工作量提供能满足反应器工程设计所需的动力学数据。实验设计的内容应包括：反应动力学研究方法的选择，即采用机理的、半经验的还是经验的动力学模型；实验反应器型式的选择；实验操作条件的范围和实验布点的确定；实验精度要求的分析以及实验数据处理方法的选择。

从方法论的角度看，动力学实验研究一般应区分为预实验和系统实验两个阶段^[26]。

预实验的目的是对反应体系有一个定性的（最多是半定量的），但是全面的认识。例如是否存在副反应？副反应以并联为主，还是以串联为主？主副反应中哪一个对浓度更敏感（反应级数的相对高低）？哪一个对温度更敏感（活化能的相对大小）？以及反应热效应的强弱，反应速率的

快慢等。

在预实验过程中应对实验结果不断进行分析,如果有某些需要进一步研究才能作出判断的问题,则应安排专门的析因实验或鉴别试验。由此可见,预实验的安排必然具有有序贯的性质,不可能事先制订完备的实验计划。

在完成预实验转入系统实验之前,应对所有实验结果作一周密的分析和深入的思考。在此基础上,根据需求和可能制订完备的系统实验计划。

正交设计是在系统实验阶段常用的一种实验布点方法^[27]。按正交设计安排实验,与网格法相比,可以成倍地减少实验次数。例如,当考察的因子数为 4 每个因子取 3 个不同的数值时,用网格法需进行 81(3^4) 次实验,而用正交设计法只需进行 9 次实验。

但在正交设计时所考察的因子数以及各因子的水平是根据预实验的结果确定的。如果在预实验阶段未能充分揭示影响反应结果的所有因子以及正确确定各因子的考察范围,按正交设计安排的实验仍可能无法揭示反应体系的全部动力学特性。

应该充分发挥计算机事前模拟在制订系统实验计划中的作用^[28]。对一些复杂反应体系,如存在众多组分和众多反应的反应网络以及催化剂迅速失活的反应体系,仅凭经验很难制定出合理的实验方案。这时,可根据假设的动力学模型,在计算机上对各种可供选择的实验方案进行事前模拟,以判断各种方案实验工作量的大小,数据处理的难易,然后作出抉择。还可利用计算机事先模拟对影响反应结果的各种因素进行灵敏度分析,这有助于确定合适的实验范围和实验精度。

五、实验数据处理

利用实验反应器测得的动力学数据建立反应动力学模型一般要经过模型筛选、实验数据拟合和模型的显著性检验三个步骤。这三个步骤并不是截然分开的,而往往是交叉进行的。

1. 模型筛选

对一个反应过程,往往可以根据反应机理的不同假设提出若干种不同的反应动力学模型。模型筛选就是从中挑选出合适的模型,一般可从以下几方面着手。

(1) 模型应能反映反应结果的变化规律。例如,在绝热式固定床积分反应器中研究乙苯脱氢反应动力学时,实验发现在实验范围内乙苯转化率是随着水烃比(水蒸气和乙苯的质量比)增加而增加的。所以,对模

拟计算表明在实验范围内乙苯转化率将随水烃比增加而减少的模型，都应排除。

(2) 通过参数估计得到的模型参数应具有物理意义。例如，双曲线型模型中的吸附常数应为正值，吸附常数出现负值的模型就应淘汰，又如反应活化能也应为正值，反应活化能出现负值的模型也应淘汰。

(3) 模型对实验数据的符合程度，一般以模型计算值和实验值的残差平方和作为衡量指标，残差平方和越小的模型越好。

在实际工作中，也可能遇到这样的情况：一个以上的模型都符合前述的前两条标准，残差平方和也很接近。这时要对这些模型进行鉴别就必须安排新的实验。当然，如果只是在实验范围内内插应用实验结果，也可从这些模型中选择一个和实验结果拟合得比较好的。一些新的模型鉴别方法也正在研究之中^[29]。

2. 实验数据拟合

为进行工业反应器的设计，往往需要通过数据拟合将实验室反应器中取得的数据表达为动力学方程。这不仅涉及方程形式的选择，还包括方程中所含参数数值的确定。

对采用幂函数型模型的单一反应体系，可以用线性化的方法来达到上述目的。不同级数反应的动力学方程的微分形式和积分形式如表 1.7 所列。

表 1.7 单一反应的动力学方程

反 应	级 数	动力学方程	积分形式
$A \rightarrow B$	零级	$-\frac{dc_A}{dt} = k$	$c_A = c_{A0} - kt$
$A \rightarrow B$	一级	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$	$c_A = c_{A0}e^{-kt}$
$A \rightarrow B$	二级	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$	$c_A = \frac{c_{A0}}{1 + kt c_{A0}}$

在微分反应器中可直接得到反应速率和浓度的关系，将反应速率和浓度的某种函数 $-r_A = f(c_A)$ 进行标绘，根据它们之间是否具有线性关系可判断反应的级数，根据直线的斜率可确定反应速率常数。在积分反应器中只能得到浓度和时间的关系，通过数值微分或作图才能获得反应速率和浓度的关系，然后用微分反应器的数据处理方法确定反应级数和反应速率常数；或者将浓度和时间的某种函数形式作图，根据它们之间是

否具有线性关系判断反应的级数，再根据直线的斜率确定反应速率常数。

例 1-9 在一间歇反应器里研究三甲胺和溴丙烷的反应动力学。



当反应温度为 139.4 °C，三甲胺和溴丙烷的初浓度均为 0.1 mol/L 时，不同反应时间的转化率为

t/min	13	34	59	120
$x/\%$	11.2	25.7	36.7	55.2

请根据上述数据，分别用积分法和微分法判别该反应应采用一级反应还是二级反应的动力学方程，并确定反应速率常数的数值。

解：(1)积分法根据转化率的定义

$$x_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}}$$

有

$$c_A = c_{A0}(1 - x_A)$$

可得反应时间为 13 min 时三甲胺的浓度为

$$c_A = 0.1 \times (1 - 0.112) = 0.0888$$

利用一级反应和二级反应动力学方程的积分式，求得这一时间间隔内的反应速率常数：

对一级反应

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{c_{A0}}{c_A} \right) = \frac{1}{13 \times 60} \ln \frac{0.1}{0.0888} = 1.523 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

对二级反应

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} \right) = \frac{1}{13 \times 60} \left(\frac{1}{0.0888} - \frac{1}{0.1} \right) = 1.617 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

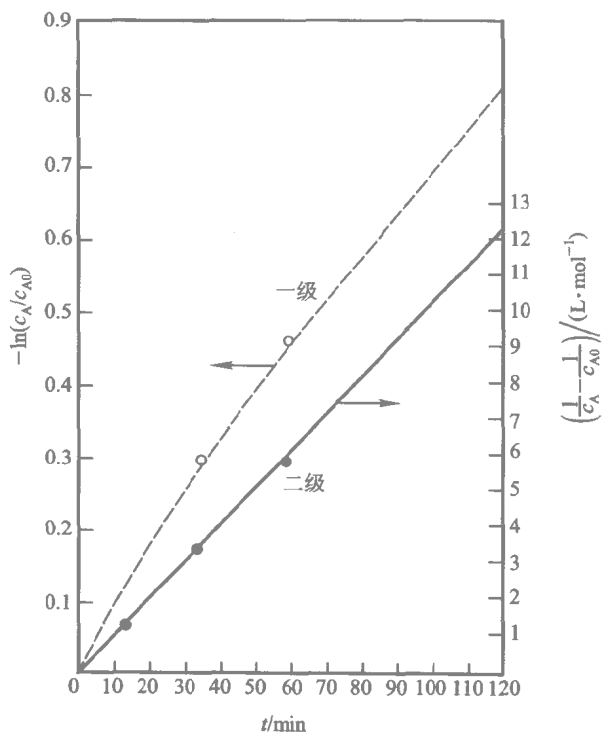
用类似的方法可求得其余时间间隔的反应速率常数，如下表所列。

t/s	$k_1 \times 10^4/\text{s}^{-1}$	$k_2 \times 10^3 \{ \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s}) \}$
780	1.523	1.617
2040	1.456	1.696
3540	1.292	1.638
7200	1.115	1.711

平均 1.666

可见一级反应的速率常数随反应时间的增长表现出逐渐减小的趋势；而二级反应的速率常数随反应时间的增长并无固定的变化趋势，其数值也比较接近。因此二级反应动力学方程能更满意地解释上述实验数据。

图 1.14 为按一级反应和二级反应动力学方程积分形式标绘的实验结果，也证实了二级反应能更好地拟合实验数据。



二级反应直线的斜率

$$k_2 = \frac{12.2}{120} = 0.1017 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{min}) = 1.649 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

(2) 微分法

根据化学计量关系，产物浓度 c_P 可由转化率计算

$$c_P = c_{A0} x_A$$

c_P 对反应时间的标绘，如图 1.15 所示。

因为反应速率

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_P}{dt}$$

所以 图 1.15 曲线上每一点的斜率即为该浓度下的反应速率，不同浓度下的反应速率如表 1.8 所列。

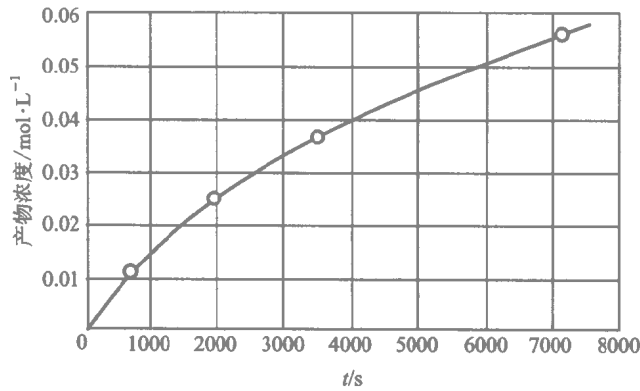


图 1.15 产物浓度与反应时间的关系

表 1.8 浓度和反应速率的关系

浓 度		$r = \frac{dc_P}{dt}$
c_P	c_A	mol/(L·s)
0.0	0.10	1.58×10^{-5}
0.01	0.09	1.38×10^{-5}
0.02	0.08	1.14×10^{-5}
0.03	0.07	0.79×10^{-5}
0.04	0.06	0.64×10^{-5}
0.05	0.05	0.45×10^{-5}

确定反应级数的一种比较简便的方法是以速率方程的对数形式标绘反应速率和浓度的关系。对一级反应，速率方程的对数形式为：

$$\lg r = \lg k_1 + \lg c_A$$

对二级反应则有：

$$\lg r = \lg k_2 + \lg c_A^2 = \lg k_2 + 2 \lg c_A$$

可见，对一级反应，标绘所得直线的斜率应为 1；对二级反应，其斜率应为 2。将表 1.8 中的数据标绘于图 1.16 可见其斜率接近 2，如图中实线所示，该直线的方程为：

$$\lg r = -2.76 + 2.0 \lg c_A$$

即：

$$\lg k_2 = -2.76$$

$$k_2 = 1.74 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

此值和积分法的结果相当接近。

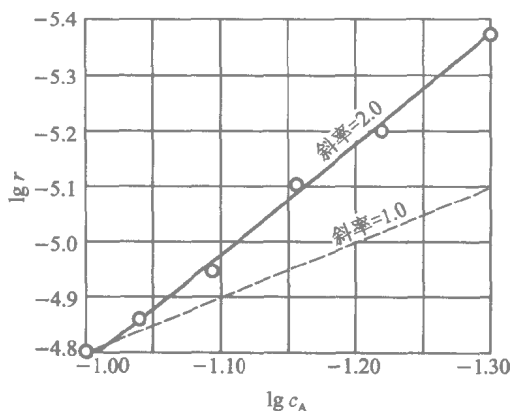


图 1.16 浓度与反应速率的关系

对复杂反应体系，或采用双曲线型动力学方程时，上述线性化方法往往不能奏效，这时需采用在数理统计基础上发展起来的参数估值方法来进行数据拟合。

模型参数估值是在模型方程的形式确定后，寻找一组能使模型计算值和实测值达到最佳拟合的模型参数。因此，从本质上讲，参数估值是一最优化问题。当用微分反应器进行动力学测定时，因为可以直接获得反应速率数据，所需解决的参数估值问题为代数模型的参数估值。当用积分反应器进行动力学实验时，因为实验测得的是一定反应条件下反应器出口的转化率或组成，除非反应速率方程可解析积分，或通过作图法或数值微分法将转化率或组成数据转化为反应速率数据，所需解决的参数估值问题为微分模型的参数估值。

无论是代数模型的参数估值，还是微分模型的参数估值，一般均以模型计算值和实测值的残差平方和作为最优化的目标函数。对多响应问题，即有几项指标需同时拟合的问题，在计算目标函数时，可根据各项指标的重要性对不同指标的残差平方和采用不同的权因子。

以残差平方和为目标函数的最优化方法统称为最小二乘法。虽然，各种通用的最优化方法均可用于参数估值问题，但无论是代数模型的参数估值，还是微分模型的参数估值，均在通用的最优化方法的基础上，结合最小二乘问题的特殊性，开发了一些专门的算法，如 Levenberg - Marquardt 法^[30]、Gauss - Newton 法^[27]等。对参数估值算法的要求主要有两个，一是收敛的稳定性好，二是收敛速度快。但一种算法往往不能同时满

足这两个要求。因此，常采用把不同算法结合起来的做法，即先用一种收敛稳定性较好的算法求得一组较好的参数初值，再用一种收敛速度快的算法求得参数的收敛值。

在参数估值中也会遇到和模型筛选中提到过的类似问题：一组以上不同的参数所达到的拟合优度无明显差异。这时也将面临两种选择：①安排进一步的实验，对这几组参数进行鉴别；②根据拟合优度和参数的物理意义选择一组参数，在实验范围内内插使用获得的动力学模型。

3. 模型的显著性检验

模型的显著性检验是利用数理统计的方法，对模型表达实验数据的能力作出判断。常用的统计检验方法有方差分析和残差分析。

方差分析是从整体上对模型的适用性作出判断。模型和实验结果的偏差来自两个方面，一是实验本身的误差，二是模型的欠缺。

实验误差一般可通过重复实验确定，即在相同的实验条件下重复进行测定。各次测定值和平均测定值之差的平方和，称为误差平方和。残差平方和与误差平方和之差反映了模型的欠缺，称为欠缺平方和。适用的模型应符合：

$$\frac{\text{欠缺平方和}}{\text{误差平方和}} < F \quad (1.69)$$

上式中 F 可根据实验点数、参数个数和选定的置信度由 F 分布表查出。

残差分析是通过将残差对有关自变量（如温度、分压）作图并观察其间是否存在相关关系，来发现模型的局部缺陷。由于实验误差是随机的，因此如果模型适用，当以残差为纵坐标，自变量为横坐标进行标绘时，残差应散布于横坐标两边，如图 1.17(a) 所示。当残差分布不符合图 1.17(a) 时，说明模型存在缺陷。图 1.17(b)~(d) 为几种可能遇到的模型存在缺陷时的残差分布。图 1.17(c) 预示模型中缺少一自变量的线性项，而图 1.17(d) 则预示模型中缺少一自变量的二次项。

六、序贯实验设计

前面已经提到，在进行模型筛选和参数估计时可能遇到几种模型或几组参数能以接近的优度拟合实验数据的情况。出现这种情况往往与实验布点不当有关。如果模型化的目的仅仅是为了确定一定输入下系统的响应，则从这些模型或参数中选择一种（组）也无不可。但若模型化的目的是阐明过程的机理，则有必要安排后续实验对这些模型或参数作进一步的鉴别。

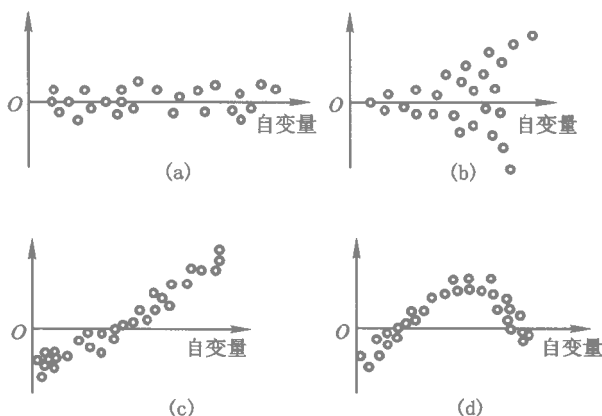


图 1.17 由残差对自变量的标绘判别模型缺陷

不难想象在不同实验条件下进行的实验对模型筛选或参数估计提供的信息量是不同的。在数理统计和信息论基础上提出的序贯实验设计方法已用于反应动力学研究^[27,31]。序贯设计突破了实验设计、实验测定、数据处理顺序进行的传统模式。其基本思想是充分利用先前实验提供的信息来确定后续实验的条件（如浓度、温度、空速等），使后续实验能提供最大信息量，从而大大减少实验工作量。当采用序贯实验设计时，实验设计、实验测定、数据处理这三个步骤将是交叉进行的。

1. 模型鉴别的序贯实验设计

Hunter 和 Reiner^[32] 提出可用散度最大准则进行模型鉴别的序贯实验设计。对单响应模型，两个竞争模型的散度可定义为：

$$D = [\hat{y}_1(x) - \hat{y}_2(x)]^2 \quad (1.70)$$

式中 \hat{y}_1 和 \hat{y}_2 分别为自变量等于 x 时两个模型的 y 的估算值 当存在 m 个竞争模型时，上述散度的定义可推广为：

$$D = \sum_{k=1}^m \sum_{l=k+1}^m [\hat{y}_k(x) - \hat{y}_l(x)]^2 \quad (1.71)$$

散度最大准则要求在使 D 为最大的 x 处进行实验。这在物理上是不难理解的。例如，存在两个竞争模型：

$$y_1 = ax + b$$

和

$$y_2 = ax$$

由图 1.18 可见，若将实验安排在点 x_3 处是不能区分这两个模型的，根据

散度最大准则，显然实验点应安排在 x_1 或 x_2 处。

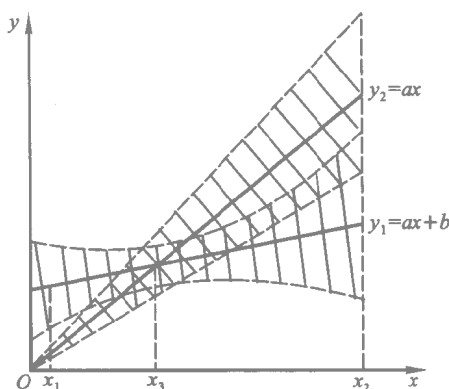


图 1.18 两个线性模型之间的判别

但实验总会存在一定的误差，图 1.18 中的阴影部分表示两个模型在一定置信度下的误差范围。可见在 x_2 处两个模型的区别已被误差搞模糊了。因此，为鉴别这两个模型，实验点应安排在 x_1 处。Box 和 Hill^[33] 由信息论导出了考虑实验误差时两个竞争模型之间的散度的表达式：

$$D_n = P_{1,n-1}P_{2,n-1} \left\{ \frac{(\sigma_2^2 - \sigma_1^2)^2}{(\sigma^2 + \sigma_1^2)(\sigma^2 + \sigma_2^2)} + [\hat{y}_1(x) - \hat{y}_2(x)] \right. \\ \left. \times \left(\frac{1}{\sigma^2 + \sigma_1^2} + \frac{1}{\sigma^2 + \sigma_2^2} \right) \right\} \quad (1.72)$$

式中， σ^2 为 y 的实测值的方差， σ_1^2 和 σ_2^2 为一定置信度下两个模型估算值的方差， $P_{1,n-1}$ 和 $P_{2,n-1}$ 分别为完成前 $n-1$ 次实验后模型 1 和模型 2 的概率。

在序贯实验过程中，需不断对每一个竞争模型的适定性进行判断，逐一剔除不适定的模型。当精确知道实验误差的方差时，可通过同质性检验判定模型的适定性。设 S_i^2 是由第 i 个模型得到的 σ^2 的估计值，则有

$$\chi_e^2 = \frac{(n - m_i) S_i^2}{\sigma^2} \quad (1.73)$$

式中， n 为实验次数， m_i 为第 i 个模型中参数的数目。当由模型计算的 χ^2 值 χ_e^2 大于自由度为 $n - m_i$ 时 χ^2 的表值 χ_{α}^2 时，该模型为不适定的，应予剔除。

Dumez 等^[34] 将上述序贯实验方法用于确定氧化铬 - 氧化铝催化剂

上正丁烯脱氢的动力学模型筛选。根据对反应机理的不同假设总共导出 15 个可能的双曲线型动力学方程；这些方程中参数最多者为 6，所以安排 7 次未经序贯设计的预实验。根据预实验结果，通过适定性检验剔除了 5 个模型。然后利用散度最大准则设计后续实验点，经过 7 次序贯设计的实验又剔除了另外 5 个模型。剩下的 5 个模型之间的差别已小于实验误差，因此，已不可能通过实验对它们作进一步的鉴别。但在 95% 的置信度下对这些模型进行参数估值，发现三个模型中至少有一个参数接近零，又可予以剔除。最后，从剩下的两个模型中选择一与实验数据拟合最佳的，其动力学方程为：

$$-r_B = \frac{k(p_B - p_H p_D / K)}{(1 + K_3 p_D + K_1 p_B + K_4 p_H)^2} \quad (1.74)$$

上述方程中，下标 B、H、D 分别代表正丁烯、氢、丁二烯。

2. 参数估计的序贯实验设计

经实验判别或根据经验选出一适定的模型后，往往还需对该模型的参数进行更精确的估计。由于实验测定值是一种随机变量，因此由它求得的模型参数也是随机变量，仅仅知道模型参数的估计值是不够的，还需了解该估计值的可靠性和精确性。通常采用置信概率表示估计值的可靠性，用置信区间表示估计值的精确性。在一定置信概率下，置信区间的体积越小表示参数估计值的精确性越高。

Box 和 Lucas^[35] 开发了一种序贯实验设计方法以缩小估算值的置信体积，减少参数估算值的不确定性。对模型

$$y_j = f(x_j, K) \quad (1.75)$$

y_j 对某参数 k_i 的偏导数为：

$$[D_j]_i = \frac{\partial y_j}{\partial k_i} = \frac{\partial f(x_j, K)}{\partial k_i} \quad (1.76)$$

称为敏感性系数。上两式中下标 j 表示实验编号。对单响应模型，当所有实验测定值 y_j 互相独立，且其误差的方差相同时，在完成 n 次实验后，确定第 $n+1$ 次实验条件的参数估计的序贯实验设计式为：

$$\max \Delta = \max \left| \sum_{j=1}^{n+1} D_j^T D_j \right| \quad (1.77)$$

式中 Δ 为 x_{n+1} 的非线性函数。利用最优化方法确定上式为最大时的 x_{n+1} 即第 $n+1$ 次实验的条件。

Kittrell^[36] 在研究一氧化氮催化还原反应



的动力学时，经筛选其动力学模型为：

$$-r_{\text{NO}} = \frac{kK_{\text{NO}}K_{\text{H}_2}p_{\text{NO}}p_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{NO}}p_{\text{NO}} + K_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2})^2} \quad (1.78)$$

当按常规的实验方法，一次改变一个变量进行了 12 次实验后，置信概率为 95% 时，参数的置信区间为图 1.19 所示。而在进行四次预实验后，采用序贯实验设计，再经过 8 次实验后，置信概率为 95% 的参数置信区间如图 1.20 所示。可见常规实验设计的置信区间要大得多，形状也显得歪斜，这表示参数之间高度相关。

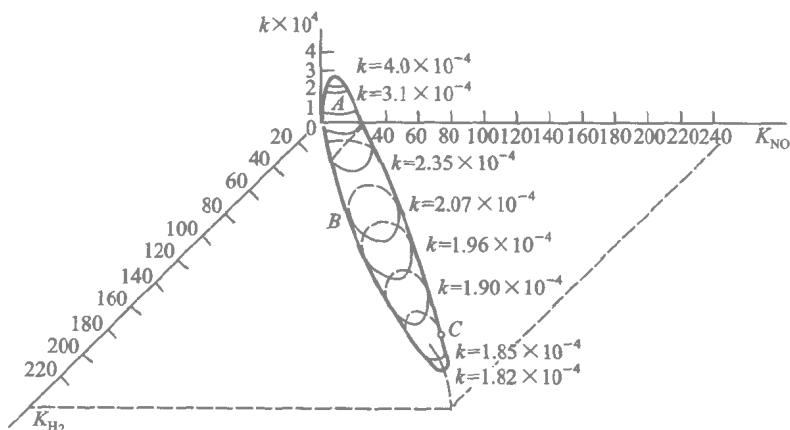


图 1.19 常规实验设计的参数置信区间

模型鉴别和参数估计的序贯实验设计的流程可用图 1.21 概括说明。当然，这两个环节也可结合起来，随着实验的进行，从模型鉴别逐渐过渡到参数估计。

综上所述，和传统的实验设计方法相比，在所得结果同样有效的情况下，序贯实验设计可大大减少实验工作量，而在实验工作量相近的情况下，所得结果将更为有效。

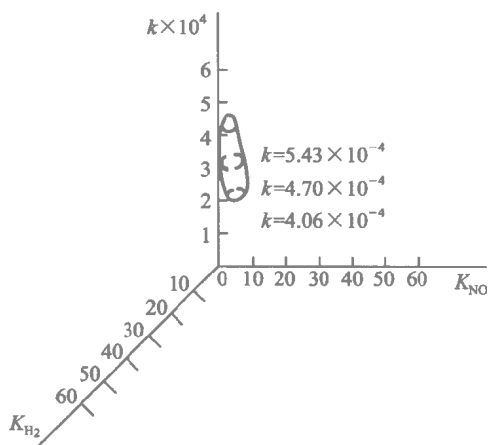


图 1.20 序贯实验设计的参数置信区间

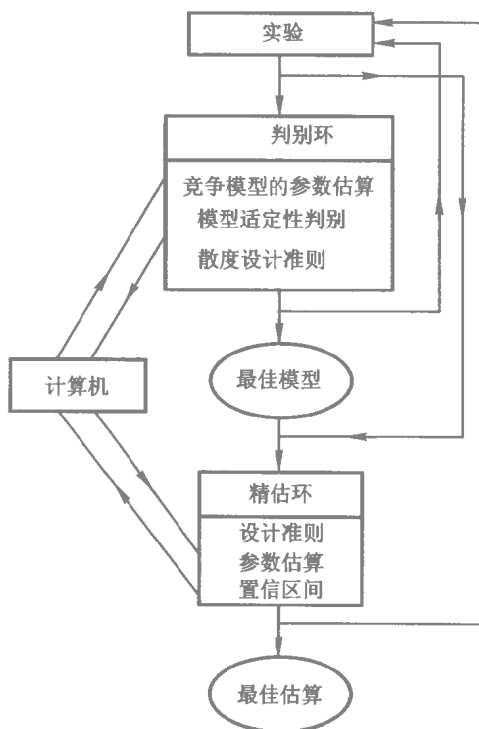


图 1.21 序贯实验设计流程

参 考 文 献

[1] Wei J. A Stoichiometric Analysis of Coal Gasification. *Ind Eng Chem Proc Des Dev*, 1979, 18: 554~558

[2] 房鼎业, 姚佩芳, 朱炳辰. 甲醇生产技术进展. 华东化工学院出版社, 1990 第六章

[3] 施源, 李友荣, 陈敏恒, 袁渭康. 酵母菌发酵中菌体浓度的估算. *生物工程学报*, 1986, 2(4): 61~66

[4] 施源, 袁渭康. An Application of Adaptive Estimation in Microbial Fermentation Process. *Chem Eng Sci*, 1988, 43: 1915~1920

[5] Wei J. Stoichiometric Analysis of Synthetical Fuels and Chemicals from Coal. *Ind Eng Chem Proc Des Dev*, 1981, 20: 294~298

[6] Briger G W, Wyrwas W. Steam Reforming of Liquid Hydrocarbons. *Chem Proc Eng*, 1967, 48(9): 101~107

[7] Daubert T E, Danner R P. Physical and Thermodynamics Properties of Pure Chemicals. New York: Hemisphere, 1989

[8] Reid R C, Prausnitz J M, Sherwood T K. The Properties of Gases and Liquids New York: McGraw Hill, 1977: 223~277

[9] Gautam R, Seider W D. Computation of Phase and Chemical Equilibrium Part I. Local and Constrained Minima in Gibbs Free Energy. *AIChE J*, 1979, 25: 991~999

[10] 肖文德, 朱开宏, 袁渭康, 钱宏业. 复杂反应体系的化学平衡分析. *化工学报*, 1991, 42: 568~576

[11] 朱开宏, 陈良恒, 袁渭康. 低压化学蒸气淀积 (LPCVD) 反应器的模拟和分析. *化工学报*, 1989, 40: 540~548

[12] 史密斯 J M 著. 王建华等译. 化工动力学 第三版. 北京: 化学工业出版社, 成都: 成都科技大学出版社, 1988: 31~33

[13] Hougen O A, Watson K M. Chemical Process Principles Part 3. New York: Wiley, 1947

[14] Yang K H (杨光华), Hougen O A. Determination of Mechanism of Catalyzed Gaseous Reactions. *Chem Eng Prog*, 1950, 46: 146

[15] 沈浚主编. 合成氨. 北京: 化学工业出版社, 2001: 789~791

[16] Voltz S E, Morgan C R, Liederman D, Jacob, S M. Kinetic Study

of Carbon Monoxide and Propylene Oxidation on Platinum Catalysts. Ind Eng Chem Prod Res Dev. 1973,12:294~301

[17] 谢声礼,陈敏恒.工业反应过程的开发方法 V.丙烯氯醇化过程的开发.石油化工,1994,23:247~252

[18] 袁渭康 戴迎春 陈敏恒.工业反应过程的开发方法 IV.丁烯氧化脱氢反应器的开发.石油化工,1994,23:242~247

[19] 戴迎春 朱晓蒙等.实验室绝热反应器的开发和设计.化学反应工程与工艺.1994,10:261~265

[20] 霍华德.F.拉塞著.化学反应器设计 第一卷原理与方法.华东石油学院,北京化工研究院,上海化工设计院译.北京:化学工业出版社,1982:125

[21] Carberry J J. Designing Laboratory Catalytic reactors. Ind Eng Chem, 1964, 56(Nov):39

[22] Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering 3rd ed. New York : John Wiley & Sons, 1999 :398

[23] Berty J. Reactor for Vapor-Phase Catalytic Studies. Chem Eng Prog. 1974, 70(5):78~84

[24] Kobayashi H, Kobayashi M. Transient Response Method in Heterogeneous Catalysis. Cat Rev Sci Eng. 1974, 10(2):139~176

[25] Weekman J W. Laboratory Reactors and Their Limitations. AIChE J. 1974 20:833

[26] 陈敏恒,袁渭康.工业反应过程的开发方法.北京:化学工业出版社,1985

[27] 朱中南 戴迎春.化工数据处理与实验设计.北京:烃加工出版社,1989

[28] 朱开宏,毛信军等.催化裂化集总动力学模型的研究 II.实验方案的事前模拟.石油学报(石油加工),1985,1(3):47~54

[29] 谈晖,戴迎春,袁渭康. A Novel Kinetic Model Discrimination Method: Eigenfunction Distribution via Forced Concentration Oscillation. Chem Eng Sci. 1994, 49:5563~5569

[30] Marquardt D W. An Algorithm for Least Square Estimation of Non-Linear Parameters. SIAM J Numer Anal. 1963, 7(1):157

[31] Froment G F. 序贯实验设计方法:一、非均相催化反应模型的判别和参数估计.化学工业部化工科研计算机应用中心站译.北京:化学工业出版社,1983:1~45(原文载 AIChE J, 1975, 21:1041)

[32] Hunter W G, Reiner A M. Designs for Discrimination between Two Rival Models. *Technometrics*, 1965, 7 : 307

[33] Box G E P, Hill W J. Discrimination Among Mechanistic Models. *Technometrics*, 1967, 9 : 57

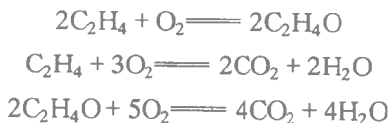
[34] Dumez F J, Hosten L H, Froment G F. 序贯实验设计方法：十、序贯判别法在正丁烯脱氢动力学研究中的应用，化学工业部化工科研计算机应用中心站译，北京：化学工业出版社，1983：200~210(原文载 *Ind Eng Chem Fundam*, 1977, 16: 298)

[35] Box G E P, Lucas H L. Design of Experiments in Nonlinear Situations. *Biometrika*, 1959, 46: 77

[36] Kittrell J R. Mathematical Modeling of Chemical Reactions. *Adv. van Chem Eng*, 1970, 8: 97

习 题

1-1 用化学计量系数矩阵法确定下列反应系统有多少独立反应并写出一组独立反应。



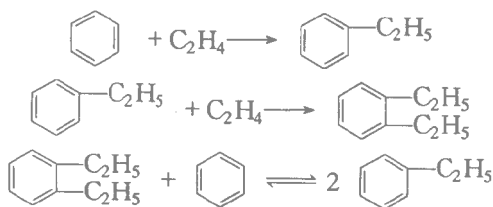
1-2 用原子矩阵法确定下列反应系统的独立反应数，并写出一组独立反应。

(1) $\text{NH}_3, \text{O}_2, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{H}_2\text{O}$

(2) $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{CH}_3\text{OCH}_3$

(3) $\text{H}_2\text{S}, \text{O}_2, \text{SO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{S}$

1-3 苯和乙烯在分子筛催化剂上进行气相烷基化反应，研究表明，发生的主要反应有：





已知某绝热固定床中试反应器，每小时乙烯进料量为 22.5 kg 苯进料量为 255 kg，反应产物经精馏分离，未反应的乙烯作为尾气排放，对贮槽中的液相产品分析表明，每小时苯的出料量为 224 kg 乙苯出料量为 37.2 kg、二乙苯出料量为 5.9 kg。请计算乙烯的转化率，以及乙烯生成乙苯、二乙苯的选择性。

1-4 在乙烯生产中，通常用乙炔选择性加氢来提高乙烯的纯度，这一过程可用下列三个反应来描述。



现欲在一实验室绝热固定床反应器中研究上述反应过程，已知反应器进料组成（摩尔分数）为 C_2H_2 0.56%， H_2 0.7%， C_2H_4 98.74% 进口温度为 50℃ 操作压力为 2.0 MPa，出口产品分析表明 C_2H_2 已完全转化， H_2 摩尔分数为 0.07%， C_2H_6 摩尔分数 0.1%，出口温度为 70℃，试判断此反应器的绝热状况是否良好。反应气体的比定压热容可视为常数 $c_p = 46.8 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot ^\circ\text{C})$ 。

1-5 对 1-3 题的反应系统，计算苯和乙烯进料摩尔比为 7:1 反应温度为 400℃，反应压力为 1.7MPa 时的化学平衡组成。

25 时，有关组分的标准自由焓和标准生成热数据已由手册中查得：

	标准自由焓 $/(J \cdot \text{mol}^{-1})$	标准生成热 $/(J \cdot \text{mol}^{-1})$
苯 (g)	129 660	82 927
乙苯 (g)	130 570	29 790
二乙苯 (g)	140 100	-20 370
甲苯 (g)	121 270	18 030

1-6 反应 $A \rightarrow B$ 为 n 级不可逆反应。已知在 300 K 时使反应物 A 的转化率达 20% 需 15.4 min 在 350 K 时达到同样的转化率只需 3.6 min，求该反应的活化能。

1-7 对气固相催化反应 $A + B \rightarrow C$ ，作图说明下列情形中初始反应速率（转化率为零）随总压的变化。

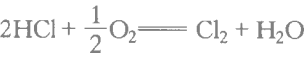
(a) 机理为催化剂上吸附的 A 分子和 B 分子发生反应，表面反应为控制步骤；

(b) 机理同上，但组分 A 的吸附为控制步骤；

(c)机理同上,但组分 C 的脱附为控制步骤。

在所有情形中均假定两种反应物摩尔分数相等。

1-8 在 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂上 HCl 和 O_2 发生如下反应：



该反应的动力学方程为：

$$-r_{\text{HCl}} = \frac{k(c_{\text{HCl}}c_{\text{O}_2}^{0.5} - c_{\text{Cl}_2}^{0.5}c_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}/K)}{(1 + K_1c_{\text{HCl}} + K_2c_{\text{Cl}_2})^2}$$

在 350 和 0.1 MPa 下,以 HCl 和空气为原料(不含 Cl_2 和 H_2O)于微分反应器中进行实验,得到如下数据

$r \times 10^6/\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	10.5	11.2	10.3	13.2	12.8	15.2	15.3	15.7
$c_{\text{HCl}} \times 10^6/\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.24	0.27	0.33	0.44	0.45	0.68	0.78	0.89

试求动力学常数 k 和 K_1 。

1-9 在 250 ℃ 及 0.3 MPa (绝压)下进行丙酮气相热裂解反应,反应方程式为：



反应在一管式反应器中进行,反应器长 86cm,内径为 3.3cm 在不同流量下得到转化率数据如下：

$q_m/\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$	130.0	50.0	21.0	10.8
$x/\%$	5.0	13.0	24.0	35.0

试求速率方程。

第二章 理想均相反应器分析

均相反应器的特征是在反应器内任取一尺度远小于反应器的微元（但仍含有大量分子），在微元内不存在组成和温度的差异，即已达到分子尺度的均匀。因此，在均相反应器内不存在微元尺度的质量传递和热量传递，而只有由物料的宏观运动引起的传质和传热。

从工程观点看，达到分子尺度的均匀有两种可能的途径。一种是反应器的进料只有一股物料，在进入反应器前已达到分子尺度的均匀，进入反应器后由于条件的改变，如温度升高，而发生反应，烃类蒸气裂解炉即属此类。另一种是反应器有两股（或多股）组成不同的进料，进入反应器后由于机械搅拌或高速流体造成的射流，流体被湍流脉动破碎成微团而相互混合，再借助分子扩散，达到分子尺度的均匀。这一混合过程通常被称为预混合。这时如果在达到分子尺度的均匀前的反应量很小，整个反应过程可以认为是均相反应过程，乙酸和乙醇的酯化反应即属这种情况。反之，如果反应进行的速率极大，在反应物系达到分子尺度均匀时，反应实际上已接近完成，这时混合过程中反应物的传质扩散将对反应结果产生重大影响，整个反应过程将表现出强烈的非均相特征，丁二烯的氯化即属这种情况^[1]。本章将限于讨论反应主要在物系达到分子尺度均匀后才进行的过程，预混合对反应结果有重大影响的情况将在下一章中讨论。

均相反应和非均相反应的区别只具有相对的意义，有时要清晰区分它们是很困难的。例如在以酶为催化剂制备蛋白质的生物反应过程中，因为酶本身是组成复杂的蛋白质大分子，胶体尺寸为 $10\sim 100\text{nm}$ ，含酶的溶液代表了均相和非均相体系之间的一个灰色区域。

由上所述可见，在考察一个反应为均相反应还是非均相反应时，不应仅仅着眼于反应物系的相态，而应着眼于微元尺度的传递过程是否会影响反应结果。例如，前述快反应的情况，当反应物系为气相或互溶液相时，仅从相态着眼，这反应似乎属于均相反应。如已指出，当预混合时间大于或相当于反应完成所需的时间时，微元尺度的传递过程将对反应结果产生重大影响。如果能够通过增强湍流脉动的强度，使预混合时间缩短到远小于反应完成所需的时间，整个反应过程又可按均相反应处理。同样，对非均相反应，例如气固相催化反应，如果化学反应是过程的控制

步骤，催化剂颗粒内外的传质、传热对反应的影响均可忽略，这时虽然从相态着眼，这类反应属于非均相反应，但却可以把它们作为均相反应处理。

本章将讨论三种理想的均相反应器，即

- (1) 理想间歇反应器；
- (2) 活塞流反应器；
- (3) 全混流反应器。

这三类反应器是在分析实际反应器流型的基础上，经过简化而获得的，可以看成实际反应器流型的几种极限情况。实际反应器的流型通常比较复杂，难以进行数学描述，而其反应结果则往往介于不同的理想反应器之间。因此，可以利用理想反应器的反应结果预测实际反应器中反应结果改善或恶化的限度，这对确定反应器的选型将会大有帮助。此外，在某些情况下，实际反应器的操作状况可以十分接近某种理想反应器。这时可利用理想反应器的计算结果，估算实际反应器的反应结果。

第一节 理想间歇反应器

一、间歇反应器的物料衡算和能量衡算方程

图 2.1 所示的间歇搅拌釜是最常见的间歇反应器。反应物料按一定配比一次加入反应器内，开动搅拌装置。当搅拌足够强烈，反应物料粘度较小，反应速率不是太快时，在任一瞬时反应器内各处物料的组成和温度均为一致，即任一处的组成和温度皆可作为整个反应器状态的代表，此谓理想间歇反应器。通常这种反应器配有夹套（或蛇管）可提供或移走热量控制反应温度。经过一定反应时间，反应达到要求的转化率后，将物料排出反应器，完成一个操作周期。

间歇反应器主要适应生产反应时间较长的产品，如某些难以实现连续化的发酵、聚合反应。间歇

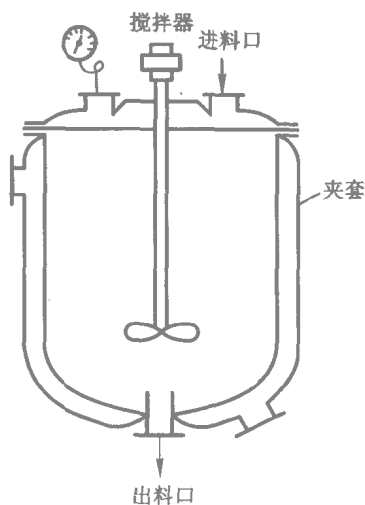
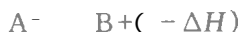


图 2.1 间歇搅拌釜式反应器示意图

反应器还有操作灵活，易于适应不同操作条件和产品品种的优点，适用于小批量、多品种的染料、医药等精细化工产品的生产。间歇反应器的缺点是：装料、卸料等辅助操作要耗费一定的时间，产品质量不易稳定。

间歇反应器的操作是非定态的，釜内物料的组成和温度随反应进程而改变。用于描述反应进程的模型必须包含浓度变化和温度变化。又由于两者的耦合关系，这些方程必须联立求解。对简单反应



可列出如下物料衡算和能量衡算方程：

$$-\frac{dc_A}{dt} = c_{A0} \frac{dx_A}{dt} = -r_A(c_A, T) \quad (2.1)$$

$$mc_p \frac{dT}{dt} = V_R(-\Delta H)[-r_A(c_A, T)] + UA_R(T_c - T) \quad (2.2)$$

相应初始条件为：

$$c_A(0) = c_{A0}$$

$$T(0) = T_0$$

式中， c_A 为反应物 A 的浓度， c_{A0} 为其初浓度， x_A 为 A 的转化率， m 为反应物料总质量， c_p 为反应物比定压热容， V_R 为反应器容积， U 为总传热系数， A_R 为传热面积， T_c 为冷却（或加热）介质温度。

令量纲为一浓度 $f = \frac{c_A}{c_{A0}}$ ，量纲为一温度 $\theta = \frac{T}{T_0}$ ，量纲为一反应时间

$\zeta = \frac{t}{\tau}$ （ τ 为总反应时间），量纲为一冷却介质温度 $\theta_c = \frac{T_c}{T_0}$ ，量纲为一活化

能 $\epsilon = \frac{E}{RT_0}$ ，当采用幂函数型动力学模型时，式 (2.1) 和式 (2.2) 可改写为如下形式：

$$-\frac{c_{A0}}{\tau} \frac{df}{d\zeta} = k_0 \exp\left(-\frac{\epsilon}{\theta}\right) f^n c_{A0}^n \quad (2.3)$$

$$\frac{mc_p T_0}{\tau} \frac{d\theta}{d\zeta} = V_R(-\Delta H) k_0 \exp\left(-\frac{\epsilon}{\theta}\right) f^n c_{A0}^n + UA_R T_0 (\theta_c - \theta) \quad (2.4)$$

将式 (2.3) 两边乘以 $\frac{\tau}{c_{A0}}$ ，式 (2.4) 两边乘以 $\frac{\tau}{mc_p T_0}$ 并经适当整理得：

$$-\frac{df}{d\zeta} = \frac{\tau}{1/[k_0 \exp(-\epsilon) c_{A0}^{n-1}]} \exp\left(\epsilon - \frac{\epsilon}{\theta}\right) f^n \quad (2.5)$$

$$\frac{d\theta}{d\zeta} = \frac{\tau}{1/[k_0 \exp(-\epsilon) c_{A0}^{n-1}]} \frac{(-\Delta H) V_R c_{A0}}{mc_p T_0} \exp\left(\epsilon - \frac{\epsilon}{\theta}\right) f^n$$

$$+ \frac{UA_R \tau}{mc_p} (\theta_c - \theta) \quad (2.6)$$

式中, $\frac{\tau}{(1/k_0)\exp(-\epsilon)c_{A0}^{n-1}} = \frac{\tau}{t_r}$, 称为 Damkohler 第一准数 Da_I 其物理意义是总反应时间和特征反应时间之比。已知 Da_I 的数值和反应级数, 即可确定等温条件下间歇反应器中反应进行的程度。 Da_I 数值大表示反应速率快或反应时间长, 可达到较高的转化率。

$\frac{(-\Delta H)V_R c_{A0}}{mc_p T_0} = \frac{\Delta T_{ad}}{T_0}$ 称为量纲为一绝热温升 β 其物理意义是绝热温升与初始温度 T_0 之比, 绝热温升 ΔT_{ad} 则为反应物全部反应所释放的热量用以加热反应物系自身所达到的温升。

$\frac{UA_R \tau}{mc_p}$ 为传热准数 N , 其物理意义是反应器传热能力和反应物料比热容之比。

于是式 (2.5) 和 (2.6) 可改写为量纲为一形式:

$$-\frac{df}{d\zeta} = Da_I \exp\left[\epsilon\left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right] f^n \quad (2.7)$$

$$\frac{d\theta}{d\zeta} = \beta Da_I \exp\left[\epsilon\left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right] f^n + N(\theta_c - \theta) \quad (2.8)$$

初始条件: $f(0) = 1, \theta(0) = 1$

此即为量纲为一的间歇反应器的基本方程。

将方程量纲为一的主要目的是: ① 通过组合量纲为一参数以减少方程中参变量数, 在分析各参变量对反应器性能的影响时, 便于将分析结果普遍化; ② 每一个量纲为一参数都是两个量的互比值, 具有明确的物理意义, 能更直接地根据其数值的大小判断对过程的影响。

就一般情况而言, 间歇反应器的计算需联立求解式 (2.1) 和式 (2.2) 或式 (2.7) 和式 (2.8), 在数学上属于常微分方程的初值问题, 关于这类问题的求解方法将在第五章中讨论。但在某些情况下, 可利用问题的特殊性, 使问题的求解得到简化。现介绍两种可简化的情况。

(1) 反应温度恒定或为反应时间的已知函数 $T(t)$ 。此时物料衡算方程 (2.1) 可单独求解, 即:

$$\frac{dx_A}{dt} = -\frac{1}{c_{A0}} r_A[x_A, T(t)] \quad (2.9)$$

在积分求得转化率和反应时间的关系后, 再由式 (2.2) 求得不同时间的传热量:

$$Q(t) = mc_p \frac{dT(t)}{dt} - (-\Delta H) V_R c_{A0} \frac{dx_A}{dt} \quad (2.10)$$

当反应温度恒定时，式 (2.9) 可简化为：

$$t = -c_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A(x_A)} = \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{r_A(c_A)} \quad (2.11)$$

当采用幂函数型动力学方程，将上式积分可求得不同级数反应的转化率或残余浓度计算式如表 2.1 所示。表中列出了两种计算式是为了适应工程计算上的两种不同要求。一是要求达到规定的转化率，即着眼于反应物料的利用率或减轻后续分离工序的负荷，此时用转化率式比较方便。另一是要求达到规定的残余浓度，这完全是为了适应后处理工序的要求，如减少难分离组分的含量，此时用残余浓度式比较方便。

表 2.1 间歇反应器中不同级数反应的反应物
残余浓度和转化率计算式

反应级数	反应速率式	残余浓度式	转化率式
零级	$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k$	$t = (c_{A0} - c_A)/k$ $c_A = c_{A0} - kt$	$t = \frac{c_{A0} x_A}{k}$ $x_A = \frac{kt}{c_{A0}}$
一级	$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A$	$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_{A0}}{c_A}$ $c_A = c_{A0} e^{-kt}$	$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - x_A}$ $x_A = 1 - e^{-kt}$
二级	$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$	$t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} \right)$ $c_A = \frac{c_{A0}}{1 + c_{A0} kt}$	$t = \frac{1}{kc_{A0}} \left(\frac{x_A}{1 - x_A} \right)$ $x_A = \frac{c_{A0} kt}{1 + c_{A0} kt}$
	$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B$ $\frac{c_{B0}}{c_{A0}} = m$	$t = \frac{1}{(m-1)c_{A0}k} \times \ln \left[\frac{(m-1)c_{A0} + c_A}{mc_A} \right]$	$t = \frac{1}{(m-1)c_{A0}k} \times \ln \left[\frac{m - x_A}{m(1 - x_A)} \right]$
n 级	$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$	$t = \frac{c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n}}{k(n-1)}$	$t = \frac{1 - (1 - x_A)^{1-n}}{k(n-1)c_{A0}^{n-1}}$

(2) 传热量恒定，此时可由式 (2.1) 和式 (2.2) 得到：

$$mc_p(T - T_0) - (-\Delta H) V_R c_{A0}(x_A - x_{A0}) = Qt \quad (2.12)$$

即：

$$T = T(x_A, t) \quad (2.13)$$

将此式代入物料衡算方程式 (2.1) 则有

$$c_{A0} \frac{dx_A}{dt} = -r_A[x_A, T(x_A, t)] \quad (2.14)$$

对上式积分可求得达到一定转化率所需的操作时间。当需要时，可根据求得的 $x_A(t)$ 求取反应温度随时间的变化。

当传热量为零，反应器绝热操作时，式 2.12 可简化为

$$T - T_0 = \frac{V_R c_{A0} (-\Delta H)}{mc_p} (x_A - x_{A0}) = \Delta T_{ad} (x_A - x_{A0}) \quad (2.15)$$

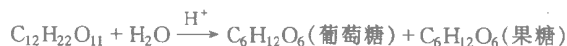
上式表明在绝热条件下，反应物系温度和转化率之间存在一一对应的关系。当初始转化率为零时，则有

$$T = T_0 + \Delta T_{ad} x_A \quad (2.16)$$

二、末期动力学和配料比的影响

由表 2.1 可见，对正级数反应，反应速率将随反应物浓度的降低而减小，即在反应前期，反应物浓度较大时反应速率大，在反应后期，反应物浓度减小，反应速率也将减小。反应级数越高，转化率越高，后期反应速率减小得越多。这说明当要求高转化率或低残余浓度时，大部分反应时间将花费在反应末期。因此，为使计算的反应时间比较精确，重要的是保证末期动力学的准确可靠。为对上述概念有更深刻的印象，请看下面两个例题。

例 2-1 在一间歇搅拌釜中蔗糖按下式水解生成葡萄糖和果糖。



当水极大过量时，可按一级反应处理，即 $-r_A = kc_A$ 在催化剂 HCl 浓度为 0.1 kmol/m^3 反应温度 48°C 时，速率常数 $k = 0.0193 \text{ min}^{-1}$ 。设蔗糖的初浓度为 (a) 0.1 kmol/m^3 (b) 0.5 kmol/m^3 时 试计算

(1) 对溶液 a 和 b 为使转化率达到 30%、50%、70%、90%、99% 所需的反应时间各为多少？

(2) 对溶液 a 和 b 为使蔗糖残余浓度分别达到 0.05 kmol/m^3 , 0.01 kmol/m^3 , 0.001 kmol/m^3 所需的反应时间各为多少？

解：(1) 由表 2.1 可知，对一级反应，达到规定转化率所需的反应时间为：

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - x_A}$$

与反应物初浓度无关。所以，对 (a) 和 (b) 两种溶液，达到上述各转化率所需的反应时间均如下表所列

$x/\%$	30	50	70	90	99
t/min	18.5	35.9	62.4	119.3	238.6

(2) 由表 2.1 可知，对一级反应，当初浓度为 c_{A0} 时，达到残余浓度 c_A 所需的反应时间为：

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_{A0}}{c_A}$$

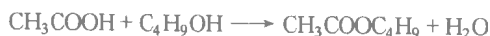
对 (a) 和 (b) 两种溶液，达到题示各残余浓度所需的反应时间如下表所列

$c_A/\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$	t/min	
	$c_{A0} = 0.1 \text{ kmol/m}^3$	$c_{A0} = 0.5 \text{ kmol/m}^3$
0.05	35.9	119.3
0.01	119.3	202.7
0.005	238.6	322.0

由上述计算结果 1) 可知 当转化率由 30% 提高到 90% 时 转化率每提高 20% 所增加的反应时间越来越多，而转化率由 90% 提高到 99% 所需的反应时间和转化率从 0 增加到 90% 所需的时间相等。

而计算结果 2) 表明，虽然 (b) 和 (a) 相比 初始浓度提高了 5 倍 但达到相同残余浓度所增加的反应时间恒小于 5 倍 而且残余浓度越低 初始浓度增加的影响也越小，残余浓度为 0.005 kmol/m^3 时 初浓度提高 5 倍增加的反应时间还不到 50%。

例 2-2 经研究乙酸和丁醇的酯化反应



当丁醇过量时，可视为对乙酸浓度为二级的反应，其反应速率为

$$-r_A = kc_A^2$$

当反应温度为 100°C ，催化剂硫酸的质量分数为 0.032% 时，反应速率常数

$$k = 17.4 \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$$

当丁醇/乙酸摩尔比为 (a) 5, (b) 10 时，试计算在一间歇搅拌釜式反应器中

(1) 对反应混合物 (a) 和 (b) 为使转化率达到 30%, 50%, 70%, 90% 所需的反应时间各为多少?

(2) 对反应混合物 (a) 和 (b) 为使乙酸的残余浓度达到 10^{-4} mol/cm^3 所需反应时间各为多少?

因为丁醇大大过量, 反应混合物的密度可视为恒定, 等于 0.75 g/cm^3 。

解: 丁醇和乙酸相对分子质量分别为 74 和 60, 所以反应混合物 (a) 和 (b) 中乙酸的浓度分别为:

$$(c_{A0})_a = \frac{0.75}{5 \times 74 + 60} = 1.74 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$$

$$(c_{A0})_b = \frac{0.75}{10 \times 74 + 60} = 9.38 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$$

(1) 由表 2.1 可知, 对二级反应, 达到规定转化率所需的反应时间为:

$$t = \frac{1}{kc_{A0}} \left(\frac{x_A}{1 - x_A} \right)$$

对 (a) 和 (b) 两种反应混合物, 达到上述各转化率所需的反应时间如下表所列

$x/\%$	t/min	
	(a)	(b)
30	14.16	26.26
50	33.03	61.27
70	76.96	142.76
90	297.27	551.43

(2) 由表 2.1 可知, 对二级反应, 当初浓度为 c_{A0} 时, 达到残余浓度 c_A 所需的反应时间为:

$$t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} \right)$$

对 (a) 和 (b) 两种反应混合物, 残余浓度达到 10^{-4} mol/cm^3 所需的反应时间分别为:

$$t_a = \frac{1}{17.4} \left(\frac{1}{10^{-4}} - \frac{1}{1.74 \times 10^{-3}} \right) = 541.7 \text{ min}$$

$$t_b = \frac{1}{17.4} \left(\frac{1}{10^{-4}} - \frac{1}{9.38 \times 10^{-4}} \right) = 513.4 \text{ min}$$

由计算结果 1) 可见: ① 当转化率由 30% 提高到 90% 时, 转化率每提高 20% 所增加的反应时间逐渐增多, 而且反应时间延长的幅度比一级反应更大; ② 为达到规定转化率所需的反应时间和反应物初始浓度 c_{A0} 成反比。

由计算结果 2) 可见, 当要求的残余浓度很低, 即 $c_A \ll c_{A0}$ 时, $\frac{1}{c_{A0}} \ll$

$\frac{1}{c_A}$, 初浓度对达到规定残余浓度所需反应时间的影响很小。

对反应 $A + B \longrightarrow P + S$, 如其动力学方程为 :

$$-r_A = kc_A c_B$$

在工业上, 为了使价格较高的或在后续工序中较难分离的组分 A 的残余浓度尽可能低, 也为了缩短反应时间, 常采用使反应物 B 过量的操作方法。定义配料比

$$m = \frac{c_{B0}}{c_{A0}} \quad (2.17)$$

于是, 反应过程中组分 B 的浓度为 :

$$c_B = c_{B0} - (c_{A0} - c_A) = c_A + (m - 1)c_{A0} \quad (2.18)$$

代入动力学方程 :

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A [c_A + (m - 1)c_{A0}] \quad (2.19)$$

将此式积分可得 :

$$\begin{aligned} c_{A0}kt &= \frac{1}{m-1} \ln \left[\frac{(m-1)c_{A0} + c_A}{mc_A} \right] \\ &= \frac{1}{m-1} \ln \left[\frac{m - x_A}{m(1 - x_A)} \right] \end{aligned} \quad (2.20)$$

或写成 :

$$c_{B0}kt = \frac{m}{m-1} \ln \left[\frac{m - x_A}{m(1 - x_A)} \right] \quad (2.21)$$

以量纲为一反应时间 $c_{B0}kt$ 为纵坐标, 转化率 x_A 为横坐标, 配料比 m 为参变量 将式 (2.21) 标绘为图 2.2。由图可见, 配料比的影响特别表现在 A 的转化率较高时, 即反应末期。

当配料比 m 很大, 即组分 B 大大过量时, B 在反应中的消耗可以忽略, 则上述动力学方程可写为 :

$$-r_A = kc_{B0}c_A = k'c_A$$

此时, 该二级反应可视同一级反应。即使 m 不是很大, 在反应末期也可能发生这种反应级数的转变。例如, 当 $c_{A0} = 1 \text{ mol/L}$, $c_{B0} = 1.3 \text{ mol/L}$ 时, 在反应初期, A 和 B 浓度接近, 表现出二级反应的特征; 而当 A 的转

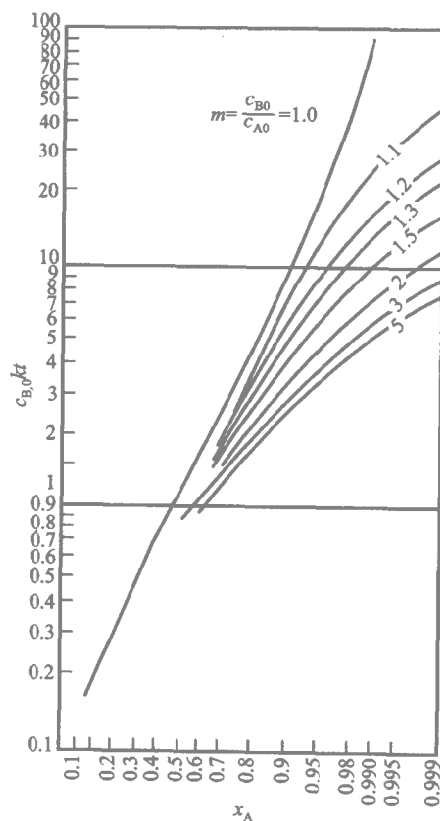


图 2.2 配料比对反应转化率的影响

化率为 0.9 时, $c_{A0} = 0.1 \text{ mol/L}$, $c_{B0} = 0.4 \text{ mol/L}$ 此时配料比为 4 组分 B 大大过量, 其动力学特征接近一级反应。

三、间歇反应器的最优反应时间^[2]

间歇反应器的优化有两个可能的目标：① 获得最高单位反应容积产量 ② 获得最高的收率。前一个目标系着眼于节省设备投资，后一个目标则着眼于降低原料消耗或（和）能耗。优化的主要手段是反应时间的优化和温度序列的优化。因为间歇反应器中的状态变化和活塞流反应器中的状态变化相似，所以温度序列的优化留在下一节讨论活塞流反应器时讲述。

对简单反应，因为没有副产物生成，优化时只需考虑第一个目标。在一定操作条件下，间歇反应器中反应物的转化率或产物的数量将随反应时间的延长而增加，但随着反应时间延长，反应物浓度越来越低，反应速

率越来越小，单位时间的反应量不一定增加。另一方面，若反应时间很短，虽然反应速率较大，但由于产物总的生成量小，辅助操作又要花费一定的时间，单位时间的反应量也不一定高。所以，必然存在一使单位时间的反应量最大的最优反应时间。

设反应时间为 t 时产物浓度为 c_p ，辅助操作时间为 t_0 ，则单位时间的产物生成量为

$$q_{np} = \frac{c_p V_R}{t + t_0} \quad (2.22)$$

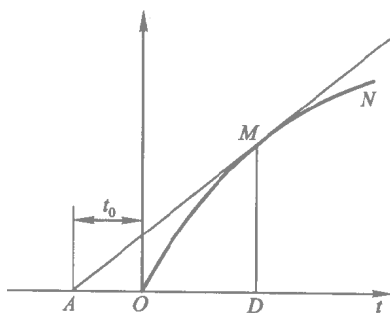
对上式求导：

$$\frac{dq_{np}}{dt} = \frac{V_R \left[(t + t_0) \frac{dc_p}{dt} - c_p \right]}{(t + t_0)^2} \quad (2.23)$$

当 $\frac{dq_{np}}{dt} = 0$ 时， q_{np} 将取得最大值，于是，由式 (2.23) 可得单位时间反应量最大的条件为：

$$\frac{dc_p}{dt} = \frac{c_p}{t + t_0} \quad (2.24)$$

根据式 (2.24) 只要知道 c_p 和 t 的关系，即可用解析法或图解法求得最优反应时间。在采用图解法时，可先由实验测定或动力学方程计算得到反应时间 t 和反应产物浓度 c_p 的关系，然后以 c_p 为纵坐标， t 为横坐标，将 $c_p \sim t$ 的关系标绘如图 2.3 中的曲线 OMN 所示。再由点 $(-t_0, 0)$ 对曲线 OMN 作切线 AM ，其斜率 $\frac{dc_p}{dt} = \frac{MD}{AD}$ ，而 MD 等于 c_p ， AD 等于 $t + t_0$ ，正好图 2.3 间歇反应器最优反应时间的图解法满足式 (2.24)。所以，切点 M 的横坐标所对应的 t 值即为最优反应时间，纵坐标对应的 c_p 则为最优反应时间时的产物浓度。



例 2-3 欲用一间歇反应器由乙酸和丁醇生产乙酸丁酯，原料中丁醇和乙酸的摩尔比为 5:1，反应温度为 100°C ，催化剂硫酸的质量分数为 0.032%。若要求乙酸丁酯的生产流量为 100 kg/h ，两批反应之间装、卸料等辅助操作时间为 30 min 。请问

为完成上述生产任务，反应器的最小容积为多少？

解：由例题 2-2 知 在上述条件下 反应速率

$$-r_A = kc_A^2$$

$$k = 17.4 \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$$

$$c_{A0} = 0.00174 \text{ mol/cm}^3$$

乙酸丁酯的相对分子质量为 116，所以要求的生产流量为

$$q_{np} = \frac{100 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}}{116 \times 60} = 14.37 \text{ mol/min}$$

由表 2.1 可知，对二级反应，转化率和反应时间关系为：

$$x_A = \frac{c_{A0}kt}{1 + c_{A0}kt}$$

根据化学计量关系可知乙酸丁酯浓度和反应时间关系为：

$$c_p = c_{A0}x_A = \frac{c_{A0}^2kt}{1 + c_{A0}kt}$$

$$\frac{dc_p}{dt} = \frac{c_{A0}^2k(1 + c_{A0}kt) - c_{A0}^3k^2t}{(1 + c_{A0}kt)^2} = \frac{c_{A0}^2k}{(1 + c_{A0}kt)^2}$$

$$\frac{c_p}{t + t_0} = \frac{c_{A0}^2kt}{(1 + c_{A0}kt)(t + t_0)}$$

令上两式相等可得：

$$\frac{t}{t + t_0} = \frac{1}{1 + c_{A0}kt}$$

化简得：

$$t^2 = \frac{t_0}{c_{A0}k}$$

$$t = \sqrt{\frac{t_0}{c_{A0}k}} = \sqrt{\frac{30}{0.00174 \times 17.4}} = 31.5 \text{ min}$$

此时乙酸丁酯浓度为：

$$c_p = \frac{0.00174^2 \times 17.4 \times 31.5}{1 + 0.00174 \times 17.4 \times 31.5} = 8.51 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$$

于是反应器容积为：

$$\begin{aligned} V_R &= \frac{q_{np}(t + t_0)}{c_p} = \frac{14.37 \times (30 + 31.5)}{8.51 \times 10^{-4}} \\ &= 1.04 \times 10^6 \text{ cm}^3 \\ &= 1.04 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

此即为完成题述生产任务所需的反应器最小容积。

第二节 理想连续流动反应器

与间歇反应器相比，连续流动反应器将遇到一个新问题：不同时刻进入反应器的物料之间的混合，即返混。两种理想化的连续流动反应器——活塞流反应器和全混流反应器，分别代表了返混量为零和返混量为无穷大这两种极限情况。某些工业反应器的实际流型和理想流动反应器十分接近，理想流动反应器的计算方法可以用于这些反应器的设计计算和操作分析。本节主要介绍这两种反应器的数学模型及其求解方法，关于返混对反应结果影响的全面分析将在第三章讨论。

一、活塞流反应器

活塞流反应器也称为平推流反应器、理想管式反应器、理想排挤反应器，是一种理想化的返混量为零的流动反应器，其特点是反应器径向具有严格均匀的流速和流体性状（压力、温度、组成），轴向不存在任何形式的返混。长径比较大的管式反应器的流动状况十分接近活塞流反应器。

1. 活塞流反应器的物料衡算和能量衡算方程

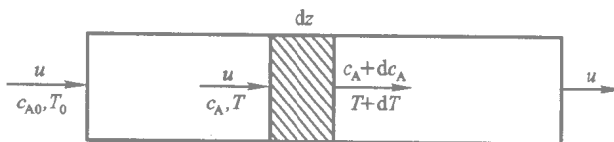


图 2.4 活塞流反应器物料衡算和能量衡算示意图

如图 2.4 所示，在活塞流反应器内沿轴向取一长度为 dz 的微元，对该微元进行物料衡算和能量衡算（和动量衡算），即可得到活塞流反应器的基本设计方程：

物料衡算方程

$$-u \frac{dc_A}{dz} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} c_A^n \quad (2.25)$$

能量衡算方程

$$u\rho c_p \frac{dT}{dz} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} c_A^n (-\Delta H) + \frac{4U}{d_t} (T_c - T) \quad (2.26)$$

式中, u 为反应物流线速度, z 为反应器轴向距离, ρ 为物料密度, d_i 为反应管直径。求解这一问题的初始条件为

$$c_A(0) = c_{A0} \quad T(0) = T_0$$

将上述方程处理为量纲为一, 可得和间歇反应器的基本方程式 (2.7) 和式 (2.8) 形式上类似的量纲为一方程:

$$-\frac{df}{d\xi} = Da_1 \exp \left[\epsilon \left(1 - \frac{1}{\theta} \right) \right] f^n \quad (2.27)$$

$$\frac{d\theta}{d\xi} = \beta Da_1 \exp \left[\epsilon \left(1 - \frac{1}{\theta} \right) \right] f^n + N(\theta_c - \theta) \quad (2.28)$$

初始条件为:

$$f(0) = 1 \quad \theta(0) = 1$$

惟一的差别是间歇反应器的自变量 ξ 为量纲为一时间, 活塞流反应器的自变量 ξ 为量纲为一距离, $\xi = \frac{z}{L}$ (L 为反应器长度)。这两种反应器基本方程的求解均属常微分方程的初值问题。常微分方程初值问题的求解方法将在第五章中讲述。

当反应器绝热操作时, 则有 $N=0$ 这时有

$$\frac{d\theta}{d\xi} = -\beta \frac{df}{d\xi}$$

表示 θ 和 f 之间的确定关系。对放热反应, $\beta > 0$ 则有 $1 < \theta(\xi) < 1 + \beta$ 。对吸热反应, $\beta < 0$ 则有 $1 + \beta < \theta(\xi) < 1$ 。这种关系同样适用于间歇反应器, 其差别仅是自变量不同。

与间歇反应器的计算相似, 在一般情况下活塞流反应器的计算需联立求解式 (2.25) 和式 (2.26)。而在等温条件和绝热条件下, 式 (2.25) 和式 (2.26) 的求解可以简化。间歇反应器通常用于液相反应, 反应过程中物料体积的变化通常可以忽略, 而活塞流管式反应器既可用于液相反应, 也可用于气相反应。对气相反应, 由于反应前后分子数的变化和物料温度的变化, 会引起物料体积的显著变化, 在求解式 (2.25) 和式 (2.26) 时必须予以考虑^[3]。

当反应热小到可忽略不计 (如异构化反应), 或者反应器壁保持等温且和反应物流间的传热足够有效时, 反应器可看作等温。这时式 (2.25) 中的反应速率常数恒定, 对式 (2.25) 进行积分即可求得反应器出口转化率或各组分浓度。

当反应器壁能有效地绝热时, 即垂直于流动方向上的热损失可以忽

略，转化率和反应物流温度间将有如式 (2.15) 所示的简单关系。将式 (2.25) 中的 T 用式 (2.15) 代替，通过数值积分或图解积分也可求出反应器出口转化率或各组分浓度。

例 2-4 磷化氢的分解反应按如下化学计量方程进行：



该反应为一级不可逆吸热反应，反应动力学方程为：

$$-r_{\text{PH}_3} = kc_{\text{PH}_3}$$

速率常数与温度的关系如下式所示：

$$\lg k = -\frac{18\,963}{T} + 2\lg T + 12.130$$

式中 k 的单位为 s^{-1} , T 的单位为 K 。

现拟在操作压力为常压的活塞流管式反应器中分解磷化氢生产磷，磷化氢进料流量为 16 kg/h 进口温度为 680°C 在此温度下磷为蒸气。试计算

(1) 反应温度维持在恒温 680°C 容积为 1 m^3 的管式反应器所能达到的转化率；

(2) 进口温度为 680°C ，同样的反应器绝热操作时能达到的转化率。

在所考察的范围内反应热 ($-\Delta H$) = $-23\,720\text{ kJ/kmol}$ ，反应混合物比定压热容为 $50\text{ kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$ 。

解：(1) 680°C 时的反应速率常数：

$$\lg k = -\frac{18\,963}{680 + 273} + 2\lg(680 + 273) + 12.130 = -1.8$$

$$k = 0.0155\text{ s}^{-1}$$

进口条件下反应物流体积流量：

$$q_v = \frac{16\,000}{34} \times \frac{680 + 273}{273} \times \frac{22.4}{3600} = 10.2\text{ L/s} = 10.2 \times 10^{-3}\text{ m}^3/\text{s}$$

以 1 mol PH_3 为基准，当转化率为 x 时，各组分的物质的量为

PH_3	$1 - x$
P_4	$\frac{1}{4}x$
H_2	$\frac{6}{4}x$
Σ	$= 1 + \frac{3}{4}x$

所以 转化率为 x 时 PH_3 的浓度为：

$$c_{\text{PH}_3} = \frac{1 - x}{1 + 0.75x} c_{\text{PH}_3,0}$$

代人物料衡算方程有：

$$k \left(\frac{1-x}{1+0.75x} \right) c_{\text{PH}_3,0} dV_R = q_V c_{\text{PH}_3,0} dx$$

移项积分可得：

$$\begin{aligned} \frac{kV_R}{q_V} &= \int_0^x \frac{dx}{\left(\frac{1-x}{1+0.75x} \right)} = -1.75 \ln(1-x) - 0.75x \\ &= \frac{0.0155 \times 1}{1.02 \times 10^{-2}} = 1.52 \end{aligned}$$

试差求得 $x = 68.7\%$

(2) 该反应体系的绝热温升为：

$$\Delta T_{\text{ad}} = \frac{-23\,700}{50} = -474\text{ }^{\circ}\text{C}$$

故反应物系温度和转化率之间有如下关系：

$$T = T_0 + \Delta T_{\text{ad}} x = 953 - 474x$$

反应速率常数和转化率之间有如下关系：

$$k = 10 \left[-\frac{18\,963}{953-474x} + 2\lg(953-474x) + 12.13 \right]$$

代入物料衡算方程，整理后可得：

$$\begin{aligned} \frac{V_R}{q_V} &= \frac{1}{1.02 \times 10^{-2}} = 98 \\ &= \int_0^x \frac{dx}{10 \left[-\frac{18\,963}{953-474x} + 2\lg(953-474x) + 12.13 \right] \left(\frac{1-x}{1+0.75x} \right)} \\ &= \int_0^x f(x) dx \end{aligned}$$

对上式进行数值积分，如下表所列

x	$f(x)$	$\sum [f(x) + f(x_{-1})] \frac{\Delta x}{2}$
0	64.52	
0.02	108.11	1.73
0.04	183.18	4.64
0.06	311.55	9.59
0.08	538.17	18.09
0.10	939.73	32.87
0.12	1659.3	58.86
0.13	2207.4	78.19
0.14	2858.1	104.01

内插求得转化 $x = 13.7\%$

2. 最优反应温度和最优反应温度序列

除等温反应器外，前面讨论都认为反应器中不同位置的反应温度是通过求解物料衡算和能量衡算方程确定的。在反应器设计中，还会遇到另一类问题，为了使反应器的性能达到最优，应该采用怎样的反应温度或温度序列。

对单一反应，反应器性能最优也就是为达到规定转化率所需的反应器体积最小。对不可逆反应，因为反应速率随反应温度升高而增快，所以最优温度也就是反应体系能承受的最高温度。

对可逆反应 $A \rightleftharpoons R$ ，反应速率可用下式计算：

$$-r_A = (k_1 + k_2)c_{A0}(x_{Ae} - x_A) \quad (2.29)$$

式中 x_{Ae} 为平衡转化率， k_1 、 k_2 分别为正反应和逆反应的速率常数。对吸热反应 k_1 、 k_2 和 x_{Ae} 均随温度升高而增大，因此反应速率也随温度升高而增快。所以，对可逆吸热反应，最优温度也是反应体系能承受的最高温度。

对可逆放热反应 k_1 、 k_2 随温度升高而增大 而 x_{Ae} 随温度升高而减小，因此对每一转化率均存在一使反应速率为最大的最优反应温度。最优反应温度应满足如下条件：

$$\frac{\partial(-r_A)}{\partial T} = 0 \quad (2.30)$$

若 $t=0$ 时 $c_R=0$ 式(2.29)可改写为：

$$-r_A = k_{10}e^{-E_1/RT}c_{A0}(1 - x_A) - k_{20}e^{-E_2/RT}c_{A0}x_A \quad (2.31)$$

利用式(2.30)可求得最优反应温度为：

$$\begin{aligned} T_{\text{opt}} &= \left\{ \left(\frac{-R}{E_1 - E_2} \right) \ln \left[\left(\frac{k_{20}E_2}{k_{10}E_1} \right) \left(\frac{x_A}{1 - x_A} \right) \right] \right\}^{-1} \\ &= \left[-\frac{1}{B_1} \ln(B_2 B_3) \right]^{-1} \end{aligned} \quad (2.32)$$

式中：

$$B_1 = \frac{E_1 - E_2}{R} \quad B_2 = \frac{k_{20}E_2}{k_{10}E_1} \quad B_3 = \frac{x_A}{1 - x_A}$$

对其他类型的可逆反应， B_1 和 B_2 与上述表达式相同， B_3 则随反应类型而异 如下所列^[4]：

反应类型	B_3
$A \rightleftharpoons R + S$	$\frac{c_{A0} x_A^2}{1 - x_A}$
$A + B \rightleftharpoons R$	$\frac{x_A}{c_{A0}(1 - x_A)(m + 1 - x_A)}$
$A + B \rightleftharpoons R + S$	$\frac{x_A^2}{(1 - x_A)(m + 1 - x_A)}$

若由式 (2.32) 求得的最优反应温度高于反应体系的最高允许温度则应以最高允许温度作为最优反应温度。

例 2-5 有一级可逆反应 $A \rightleftharpoons R$, 正反应和逆反应速率常数分别为:

$$k_1 = 0.02 e^{-\frac{3524}{T}} \quad (\text{s}^{-1})$$

$$k_2 = 0.25 e^{-\frac{5534}{T}} \quad (\text{s}^{-1})$$

该反应系统的最高允许温度为 600 °C。已知组分 A 的进料流量为 0.01 kmol/s 进料浓度为 10 kmol/m³。请计算

- (1) 处于最优温度分布时, 为使转化率达到 60% 所需的活塞流反应器的体积;
- (2) 在 600 °C 下等温操作时, 转化率达到 60% 所需的活塞流反应器的体积。

反应物流密度随温度的变化可忽略。

解: (1) 由式 (2.32) 可知, 不同转化率下的最优反应温度可用下式计算:

$$\begin{aligned}
 T_{\text{opt}} &= \left\{ \left(\frac{-R}{E_1 - E_2} \right) \ln \left[\left(\frac{k_{20} E_2}{k_{10} E_1} \right) \left(\frac{x_A}{1 - x_A} \right) \right] \right\}^{-1} \\
 &= \frac{5534 - 3524}{\ln \left(\frac{0.25 \times 5534}{0.02 \times 3524} \times \frac{x_A}{1 - x_A} \right)} \\
 &= \frac{2010}{\ln \left(19.9 \times \frac{x_A}{1 - x_A} \right)}
 \end{aligned}$$

最优反应温度下的反应速率可用式 (2.31) 计算 计算结果如下表前两列所示。可见,

转化率 (%)	最优温度 °C	最大反应速率 kmol/(m ³ ·s)	600°C 时的反应速率 kmol/(m ³ ·s)
0		3.53×10^{-3}	3.53×10^{-3}
10	2260	2.74×10^{-3}	2.74×10^{-3}
20	980	1.94×10^{-3}	1.94×10^{-3}
30	665	1.15×10^{-3}	1.15×10^{-3}
33	600	0.91×10^{-3}	0.91×10^{-3}
40	505	0.88×10^{-3}	0.35×10^{-3}
44			0
50	399	0.20×10^{-3}	
60	319	0.077×10^{-3}	

当转化率小于 33% 时 最优温度均高于 600℃ 因此 在转化率小于 33% 时, 反应温度应保持在 600℃ 然后采用渐降的温度序列 直至转化率达 60%。

利用上表第三列的数据, 由方程

$$\begin{aligned}
 V_R &= qV_{CA0} \int_0^{0.6} \frac{dx_A}{(-r_A)} \\
 &\approx 0.01 \times \left(\frac{0.1}{3.045 \times 10^{-3}} + \frac{0.1}{2.34 \times 10^{-3}} + \frac{0.1}{1.545 \times 10^{-3}} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{0.1}{1.015 \times 10^{-3}} + \frac{0.1}{0.54 \times 10^{-3}} + \frac{0.1}{0.1385 \times 10^{-3}} \right) \\
 &= 11.46 \text{ m}^3
 \end{aligned}$$

(2) 当反应器在 600℃ 下等温操作时 由上表可见当转化率为 44% 时已达化学平衡, 所以不论反应器体积为多大, 都不可能达到 60% 的转化率。

当存在串联副反应或 (和) 平行副反应时, 除考虑反应速率外, 还应考虑目的产物的选择性。当以目的产物产率最大为目标时, 若干常见反应模式的适宜温度序列如表 2.2 所列。

表 2.2 若干常见反应模式的适宜温度序列^[5]

反应模式	反应特性	温度序列
$ \begin{array}{c} A + B \xrightarrow{1} R \\ \quad \quad \quad \downarrow 2 \\ \quad \quad \quad S \end{array} $	$E_3 > E_1, E_2 > E_1$ $E_3 > E_1 > E_2$ $E_2 > E_1 > E_3$	渐降(初始温度不宜过高) 渐升 渐降(高初始温度)
$ A + B \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S $	$E_2 > E_1$ $E_1 > E_2$	渐降 高温, 短停留时间
$ \begin{array}{c} R \\ \swarrow \quad \searrow \\ A + B \quad \quad \\ \nwarrow \quad \nearrow \\ S \end{array} $	$E_2 > E_1$ $E_1 > E_2$	低温 高温
$ \begin{array}{ccc} A + B & \xrightarrow{1} & Q \xrightarrow{3} R \\ 2 \downarrow & & 4 \downarrow \\ S_1 & & S_2 \end{array} $	$E_1 > E_2, E_3 > E_4$ $E_1 < E_2, E_3 < E_4$ $E_1 < E_2, E_3 > E_4$ $E_1 > E_2, E_3 < E_4$	高温 低温 渐升 渐降

二、全混流反应器

全混流反应器也称为理想混合反应器、理想连续搅拌釜式反应器, 是一种返混为无限大的理想化的流动反应器, 其特点是物料进入反应器的瞬间即与反应器内的原有物料完全混合, 反应器内物料的组成和温度处处相等, 且等于反应器出口处物料的组成和温度。工业上, 搅拌良好的连

续搅拌釜式反应器，当流体粘度不大，反应不是很快，停留时间比混合时间大得多时，可近似看作全混流反应器。连续搅拌釜式反应器与全混流假定的偏离，通常比管式反应器与活塞流反应器的偏离小得多。

在如图 2.5 所示的全混流反应器中，设进料体积流量为 q_V ，进料浓度和温度分别为 c_{A0} 和 T_0 ，出料浓度和温度分别为 c_A 和 T ，反应器体积为 V_R ，反应器传热面积为 A_R ，冷却（或加热）介质温度为 T_c 。在定态条件下，反应器的物料衡算方程和能量衡算方程为：

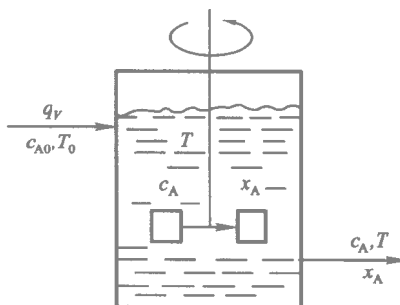


图 2.5 全混流反应器示意图

$$q_V(c_{A0} - c_A) - V_R k(T) c_A^n = 0 \quad (2.33)$$

和

$$q_V \rho c_p (T_0 - T) + (-\Delta H) V_R k(T) c_A^n + U A_R (T_c - T) = 0 \quad (2.34)$$

引入量纲为一参数 $f = \frac{c_A}{c_{A0}}$, $\theta = \frac{T}{T_0}$, $\theta_c = \frac{T_c}{T_0}$, $\epsilon = \frac{E}{RT_0}$ ，上述方程可写成如下量纲为一形式：

$$1 - f = Da_1 \exp \left[\epsilon \left(1 - \frac{1}{\theta} \right) \right] f^n \quad (2.35)$$

和

$$-(1 - \theta) = \beta Da_1 \exp \left[\epsilon \left(1 - \frac{1}{\theta} \right) \right] f^n + N(\theta_c - \theta) \quad (2.36)$$

式中， $Da_1 = \frac{\tau}{t_r} = \frac{V_R/q_V}{1/k(T_0)c_A^{n-1}}$ ，为平均停留时间和特征反应时间之比。

由式 (2.33) 可求得等温条件下全混流反应器中不同级数反应的反应物残余浓度和转化率计算式，如表 2.3 所列。

由式 (2.33) 和式 (2.34) 可见，全混反应器的基本方程为一组代数方程。由于方程中包含的变量数多于方程数，因此必须规定一部分变量，方程组才有确定解。变量规定方式随着计算目的的不同而不同。全混流反应器的计算通常可分为以下几类。

(1) 设计型计算。这类计算是为了设计一能完成规定的生产任务的

表 2.3 全混流反应器中不同级数反应的反应物
残余浓度和转化率计算式

反应级数	残余浓度式	转化率式
零级	$c_A = c_{A0} - k\tau$	$x_A = \frac{k\tau}{c_{A0}}$
一级	$c_A = \frac{c_{A0}}{1 + k\tau}$	$x_A = \frac{k\tau}{1 + k\tau}$
二级	$c_A = \frac{\sqrt{1 + 4c_{A0}k\tau} - 1}{2k\tau}$	$\frac{x_A}{(1 - x_A)^2} = c_{A0}k\tau$
n 级	$k\tau = \frac{c_{A0} - c_A}{c_A^n}$	$\frac{x_A}{(1 - x_A)^n} = c_{A0}^{n-1}k\tau$

反应器，即在已知进料流量、浓度、温度的前提下，计算在一定反应温度下为达到一定的出口浓度（或转化率）所需的反应器体积、传热面积和冷却介质温度。

在这类计算中，因为反应温度和出口浓度均已规定，所以基本方程式 (2.33) 和式 (2.34) 均为线性方程，且可由式 (2.33) 直接求得 V_R ，将 V_R 值代入式 (2.34) 再规定 A_R 和 T_c 两参数中的一个后，即可求得另一个。

但在求解设计型问题时往往会涉及某些参数的选择，如反应温度、冷却介质温度（或传热面积）的选择，不同的选择代表了不同的设计方案，这属于参数优化问题。

(2) 分析型计算。这类问题系对一已有的反应器（即反应器体积、传热面积已定）计算在一定进料流量、浓度、温度和冷却（或加热）介质温度下反应器出口的浓度和温度。可通过这类计算分析进料流量、组成、温度和冷却介质温度等参数的变化对出口转化率和出口温度的影响。这也是一类优化问题，通常称为反应器的操作模拟分析。

在这类计算中，因为反应温度（即反应器出口温度）和出口浓度为未知，基本方程系一组非线性代数方程，必须通过迭代计算联立求解。通用的求解过程是：先假设一反应温度 T ，计算该反应温度下的反应速率常数，然后由式 (2.33) 求得反应器出口浓度 c_A ，再把 c_A 代入式 (2.34) 求得反应温度的新值 T^* 。如果 T^* 和 T 足够接近，则计算结束，否则以 T^* 作为反应温度新的假设值，重复上述计算过程。

(3) 操作型计算。这类问题系对已有的反应器，计算为达到一定的转化率或产量应采用的操作条件，如进料流量、组成、温度和冷却（或加热）介质温度。当进料流量、组成、温度已规定时（不同的规定代表不同的操作方案），可先由式 (2.33) 求得能达到要求的转化率（或出口浓度）的反

应速率常数，然后确定所需的反应温度，再把此温度代入式（2.34）求得冷却（或加热）介质温度。

例 2-6 纯组分 A 以 $4.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 的流量进入一全混釜反应器 反应器体积 $V_R = 0.378 \text{ m}^3$ 进料温度为 20°C 。全混釜后串联一活塞流反应器 两反应器均为绝热操作。反应为 $A \longrightarrow B$ 系一级反应 已知：

$$k = 7.25 \times 10^{10} e^{-14570/T_S} \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta H = -346.9 \text{ J/g}$$

$$c_p = 2.09 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$$

若要求总转化率为 97%，请计算活塞流反应器的体积。

解：要计算活塞流反应器的体积，需先求得全混流反应器的出口温度和转化率，这属于分析型计算。因为反应器为绝热操作，所以反应温度和转化率有如下关系：

$$T = T_0 + \frac{(-\Delta H)}{c_p} x_A = 293 + \frac{346.9}{2.09} x_A = 293 + 166 x_A$$

反应器的平均停留时间为：

$$\tau = \frac{V_R}{q_V} = \frac{0.378}{4.2 \times 10^{-6}} = 9 \times 10^4 \text{ s}$$

对一级反应，由全混流反应器的物料衡算方程可得：

$$x_A = 1 - \frac{1}{1 + k(T)\tau}$$

将 $k = 7.25 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{14570}{293 + 166 x_A}\right)$ 代入上式得

$$x_A = 1 - \frac{1}{1 + 7.25 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{14570}{293 + 166 x_A}\right) \times 9 \times 10^4}$$

试差解得 $x_A = 0.7$ ，所以全混流反应器出口温度为 $293 + 166 \times 0.7 = 409.2 \text{ K}$ 。

活塞流反应器的计算属设计型问题，为简便起见，将活塞流反应器分为三段，每一段按等温反应器计算：

第一段转化率从 0.7~0.79，平均反应温度为：

$$T_1 = \frac{409.2 + 293 + 166 \times 0.79}{2} = 416.7 \text{ K}$$

此温度下的反应速率常数为：

$$k_1 = 7.25 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{14570}{416.7}\right) = 4.72 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

第一段反应器体积为：

$$V_{R1} = \frac{q_V \ln\left(\frac{1 - x_{A10}}{1 - x_{A1}}\right)}{k_1} = \frac{4.2 \times 10^{-6}}{4.72 \times 10^{-5}} \ln \frac{1 - 0.7}{1 - 0.79} = 0.032 \text{ m}^3$$

第二段转化率从 0.79~0.88，平均反应温度为：

$$T_2 = \frac{424.1 + 293 + 166 \times 0.88}{2} = 431.6 \text{ K}$$

此温度下的反应速率常数为：

$$k_2 = 7.25 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{14\,570}{431.6}\right) = 1.58 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

第二段反应器体积为：

$$V_{R2} = \frac{q_V}{k_2} \ln \frac{(1-x_{A1})}{(1-x_{A2})} = \frac{4.2 \times 10^{-6}}{1.58 \times 10^{-4}} \ln \frac{1-0.79}{1-0.88} = 0.014 \text{ m}^3$$

第三段转化率从 0.88~0.97，平均反应温度为：

$$T_3 = \frac{439.1 + 293 + 166 \times 0.97}{2} = 446.5 \text{ K}$$

此温度下的反应速率常数为：

$$k_3 = 7.25 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{14\,570}{446.5}\right) = 4.88 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

第三段反应器体积为：

$$V_{R3} = \frac{q_V}{k_3} \ln \frac{(1-x_{A2})}{(1-x_{A3})} = \frac{4.2 \times 10^{-6}}{4.88 \times 10^{-4}} \ln \frac{1-0.88}{1-0.97} = 0.012 \text{ m}^3$$

所以活塞流反应器体积为：

$$V_R = V_{R1} + V_{R2} + V_{R3} = 0.032 + 0.014 + 0.012 = 0.058 \text{ m}^3$$

第三节 全混流反应器的热稳定性

一、热稳定性的基本概念^[6]

反应器的热稳定性是放热反应系统所特有的一种行为，其起因是反应过程的非线性性质，具体表现在反应速率对反应温度的非线性依赖关系。

在反应器中进行放热反应时，反应器要保持定常态，就必须不断移走反应放出的热量。移走热量一般通过两条途径：① 反应物料温度升高，带走一部分或全部反应热；② 设置换热面，用冷却介质带走热量。

考虑在全混流反应器中进行一简单放热反应 $A \rightarrow B$ 。按反应 Arrhenius 方程，单位反应容积的放热量 Q_g 和反应温度 T 之间有如图 2.6 中曲线 1 所示的非线性关系。但实际上， Q_g 并不会随 T 的增高而完全

呈指数曲线增高。 Q_g 将有一个极限, 即反应物 A 耗尽时所能放出的热量。因而放热曲线的形状将如曲线 2 所示。曲线 2 的渐近线即为这一 Q_g 的极限值。曲线 1 和 2 都表现出系统的非线性性质。

系统的散热量 Q_r 由传热系数和反应系统单位容积的传热面积决定。即 $Q_r = UA_R(T - T_c)$ 。 A_R 为单位反应容积的传热面积。

$Q_r - T$ 之间为直线关系, 如图中直线 3 所示。 UA_R 为直线 3 的斜率。系统可操作除满足热平衡条件 $Q_g = Q_r$ 外, 还需满足热稳定条件。后者系指系统对于小扰动(如温度扰动)的自衡能力。十分明显图 2.6 中点 A、B、C 均满足热平衡条件。但只有点 A、C 满足热稳定条件, 即对于小的

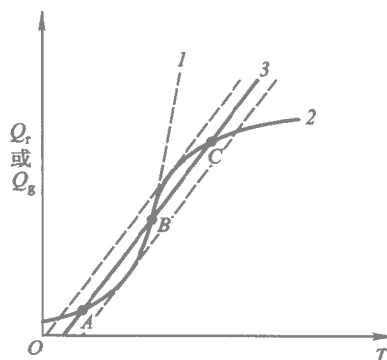


图 2.6 全混流反应器中的 $Q_g(Q_r) - T$ 的关系

温度(或浓度)扰动有足够的自衡能力。自衡系偏离定态点时系统自身的调节能力。如在 C 点的正温度扰动, 会使 $Q_r > Q_g$ 从而使温度降低。在扰动消失后系统恢复至 C 点。在 C 点出现的负扰动, 会使 $Q_g > Q_r$ 从而使温度升高。A 点同样有自衡能力。故 A 和 C 点是稳定的操作点, 不用调节器即可实现在小扰动下的自衡操作, 称作系统稳定。B 点则没有这种能力, 不能满足热稳定条件, 是不稳定的操作点。A 和 C 点同时满足热平衡和热稳定条件, B 点只满足热平衡条件, 但不满足热稳定条件。

由于对于同样的 UA_R 同样的冷却介质温度 T_c 和其他操作条件, 可能有三种不同的操作状态 A、B 和 C, 表明此系统存在多重定常态, 简称多态。任何系统的多态数必为奇数。

究竟出现哪一态, 是由反应系统的初始状态(或历史条件)决定的。系统的不稳定性质显然使反应器的操作出现一些新的问题。在 B 点操作的反应器, 任何负扰动都会使操作点移向 A 点, 任何正扰动都会使操作点移向 C 点。

为了避免不稳定性, 使反应器只呈单一定态, 可以采取两个方案: 增大 UA_R 同时提高 T_c 使直线 3 与曲线 2 只存在一个交点, 即要求直线 3 的斜率大于曲线 2 的最大斜率, $UA_R > \left(\frac{dQ_g}{dT} \right)_{\max}$ 。提高或降低 T_c , 使之避开图中虚线所示的多态区。但是第二种方法必使反应器或在

高温态操作，或在低温态操作，缺乏对反应温度的选择余地。因而在工业实际中，为了能有效地控制反应温度，通常采用较大的传热面积（传热系数的提高往往受多种因素的限制）和较高的冷却介质温度。

对放热反应系统还有一个容易和稳定性混淆的问题，即参数灵敏性问题。参数灵敏性问题是指出反应器的某一操作参数发生一持久的微小变动后，反应器操作状态变化的大小。如果某操作参数发生一微小变化后，反应器的状态变化很小，则称反应器的操作对该参数是不灵敏的；反之，如果某操作参数的微小变化会引起反应器状态的很大变化，则称反应器的操作对该参数是灵敏的。热稳定性是对小扰动的自衡能力而言；参数灵敏性则是对条件变化后的响应程度而言的。一般来说，全混流反应器中的参数灵敏性问题远不如管式反应器中的严重，其原因是返混使各种分布趋于平坦。因此，当温度控制是过程的关键因素时，常采用全混流反应器。

二、全混流反应器热稳定性的定态分析

对热稳定性问题的全面理解必须借助于动态分析，但定态分析也能提供该问题的一些重要特征，又比较容易理解，故先予介绍。

在定态下操作的全混流反应器，其反应温度系由整个反应器的物料衡算和热量衡算决定。当反应器中进行一级不可逆反应 $A \longrightarrow B$ 时，物料衡算方程为：

$$q_V(c_{A0} - c_A) = V_R k c_A$$

或

$$c_A = \frac{c_{A0}}{1 + k\tau} \quad (2.37)$$

热量衡算方程为：

$$q_V \rho c_p (T - T_0) + U A_R (T - T_c) = (-\Delta H) V_R k c_A$$

或

$$(T - T_0) + \frac{U A_R}{q_V \rho c_p} (T - T_c) = \frac{(-\Delta H)}{\rho c_p} k \tau c_A \quad (2.38)$$

将式(2.37)代入式(2.38)并令：

$$N = \frac{U A_R}{q_V \rho c_p} \quad \Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta H) c_{A0}}{\rho c_p}$$

则式 (2.38) 可改写为：

$$(T - T_0) + N(T - T_c) = \Delta T_{ad} \frac{k\tau}{1 + k\tau} \quad (2.39)$$

上式左边相当于反应器的移热量 Q_r ，其中第一项表示物系温度升高带走的热量，第二项表示间壁传热带走的热量，右边相当于反应器的放热量 Q_g 。反应过程达到定态的必要条件就是移热量等于放热量，即 $Q_r = Q_g$ 。由

$$Q_r = (T - T_0) + N(T - T_c) = (1 + N)T - (T_0 + NT_c) \quad (2.40)$$

可知：移热量与反应温度 T 有斜率为 $1 + N$ 的直线关系，其截距为 $-(T_0 + NT_c)$ 。当反应物流进口温度等于冷却介质温度，即 $T_0 = T_c$ 时，若 $Q_r = 0$ 则有 $T = T_0$ 说明这时移热线在 T 轴上的截距为 T_{0c} 。

图 2.7 为进料流量一定时不同进料温度或冷却介质温度下的移热线。图中各直线互相平行，无论降低进料温度或冷却介质温度，移热线均向左移动。

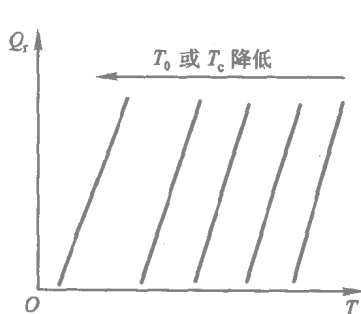


图 2.7 不同进料温度及冷却介质温度时的移热线

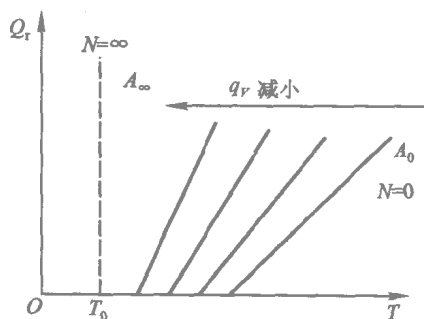


图 2.8 不同进料流量时的移热线

图 2.8 为不同进料流量的移热线。当进料流量为无限大或传热面积为零时（相当于绝热条件）， $N = 0$ 这时移热线斜率为 1 这是移热线斜率的最小值 如图中的直线 A_0 。当进料流量为零或传热面积为无限大时， $N = \infty$ 移热线与 Q_r 轴平行，反应物料的温度等于冷却介质的温度，如图中的 A_∞ 线。显然，所有其他流量下的移热线都位于 A_0 线和 A_∞ 线之间 而且不难证明 所有移热线交于点 $T = T_c, Q_r = T_c - T_0$ 。

由式 (2.39) 知发热速率为

$$Q_g = \Delta T_{ad} \frac{k\tau}{1 + k\tau} = \Delta T_{ad} \frac{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\tau}{1 + k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\tau} \quad (2.41)$$

当 τ 一定时 若 T 很小 则有 $k\tau \ll 1$ 这时 Q_g 线为一指数曲线；若 T 很大 则有 $k\tau \gg 1$, $Q_g = \Delta T_{ad}$, Q_g 线为一平行于 T 轴的直线；所以 Q_g 线为 S 形曲线。当停留时间 τ 不同时，则停留时间越长，一定温度下的发热量 Q_g 越大，但随着反应温度的提高，不同停留时间下的 Q_g 都趋近于 ΔT_{ad} 如图 2.9 所示。 Q_r 线与 Q_g 线的交点为定态点。

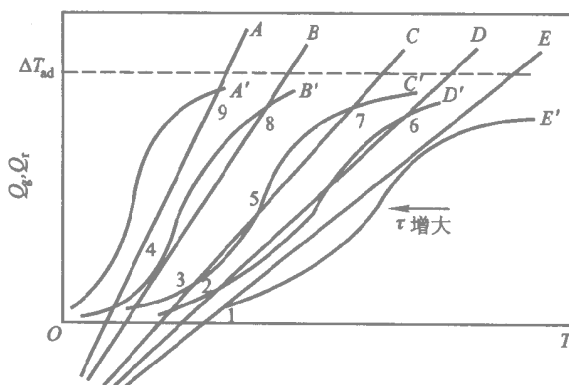


图 2.9 不同停留时间下的发热曲线和移热曲线

由图 2.9 可见 对简单反应 定态点数最多为 3 最少为 1。当定态点数大于 1 时 如图中直线 C 和 S 形曲线 C' 有三个交点，表示在相同的操作条件下，反应器可能处于不同的操作状态：可能在高温、高转化率下操作（点 7）也可能在低温、低转化率下操作（点 3）。

如上所述 图 2.9 中的 3、5、7 三点均为定态点，但其稳定性却是不同的。3 和 7 点是稳定的定态点，操作状态处于这两点的反应器受到微小扰动后，操作状态将偏离原定态点，但扰动消失后，反应器会自动回复到原定态点。例如，反应器操作点为点 7，某种扰动使冷却介质温度升高，移热线将向右移动，反应温度也将沿 S 形曲线上移 但扰动消失后 移热线回到原位置，这时由于移热速率大于发热速率，反应温度将逐渐下降，最后操作状态仍回复到点 7。但定态点 5 则是不稳定的，当在点 5 操作 的反应器受到扰动而偏离点 5 时，扰动消失后，反应器不能自动回复到原定态点 5，反应器的状态将视扰动为正或负上移至上定态点 7 或下移至

下定态点 3。

由图 2.9 不难看出 在定态点 3、5、7，移热线斜率和发热线斜率分别有如下关系：

$$\left(\frac{dQ_g}{dT}\right)_3 < \left(\frac{dQ_r}{dT}\right)_3 \quad \left(\frac{dQ_g}{dT}\right)_7 < \left(\frac{dQ_r}{dT}\right)_7 \quad \left(\frac{dQ_g}{dT}\right)_5 > \left(\frac{dQ_r}{dT}\right)_5$$

由此可见，移热线斜率大于发热线斜率是定态稳定的必要条件，称为斜率条件 即：

$$\left(\frac{dQ_r}{dT}\right)_s > \left(\frac{dQ_g}{dT}\right)_s \quad (2.42)$$

关于斜率条件的含义可作如下分析：当反应温度因某种扰动而发生微小变化 ΔT 时，移热量和发热量的变化可近似表示为：

$$Q_r = (Q_r)_s + \left(\frac{dQ_r}{dT}\right)_s \Delta T$$

$$Q_g = (Q_g)_s + \left(\frac{dQ_g}{dT}\right)_s \Delta T$$

上两式中的下标 s 表示定态点，故有 $(Q_r)_s = (Q_g)_s$ 。由式 (2.40) 和 (2.41) 可得：

$$\frac{dQ_r}{dT} = 1 + N$$

$$\frac{dQ_g}{dT} = \Delta T_{ad} \frac{E}{RT^2} \frac{k_0 e^{-\frac{E}{RT}}}{(1 + k_0 e^{-\frac{E}{RT}})^2}$$

所以 $\frac{dQ_r}{dT}$ 恒大于 0 对放热反应 $\frac{dQ_g}{dT}$ 也大于 0。于是，当 $\left(\frac{dQ_r}{dT}\right)_s > \left(\frac{dQ_g}{dT}\right)_s$ 时就有

$\Delta T > 0$ 时， $Q_r > Q_g$ ，反应温度会自行下降；

$\Delta T < 0$ 时， $Q_r < Q_g$ ，反应温度会自行上升；

因此，该定态点是稳定的。

反之 如果 $\left(\frac{dQ_r}{dT}\right)_s < \left(\frac{dQ_g}{dT}\right)_s$ 时 则有：

$\Delta T > 0$ 时， $Q_g > Q_r$ ，反应温度将不断上升；

$\Delta T < 0$ 时， $Q_g < Q_r$ ，反应温度将不断下降；

因此，该定态点是不稳定的。

关于多重定态的另一个使人感兴趣的现象是在操作条件连续变化

时，反应器的操作状态可能发生突变。

当停留时间 τ 保持不变时，进口温度 T_0 的变化不会改变 Q_g 线的形状和位置，而且不同 T_0 的移热线都具有相同的斜率，只是随着 T_0 的上升，移热线将自左向右平移，如图 2.10 所示。

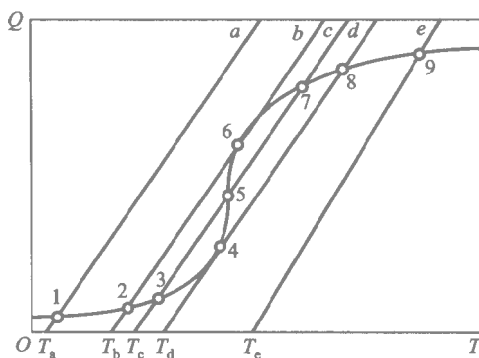


图 2.10 进口温度变化时操作状态的变化

当进口温度为 T_a 时，移热线与发热线相交于点 1 是该操作条件下惟一的定态点。如果逐渐提高进口温度，反应温度将沿 S 形曲线的下半支逐渐升高，当进口温度大于 T_b 时，反应器进入多态区，例如当进口温度为 T_c 时将有 3、5、7 三个定态点。但如果进口温度是慢慢提高的，反应器的实际操作点仍在 S 形曲线的下部即点 3 这种状况将一直维持到进口温度等于 T_d 。但是，只要进口温度略微超过 T_d 这种渐变过程就中止了，反应器的状态将突跃到位于 S 形曲线上半支的点 8 此即所谓“着火”现象。这时，如进口温度继续提高至 T_e ，反应温度将逐渐升高至点 9 当进口温度从 T_e 逐渐下降到 T_b 时，反应温度将沿 S 形曲线的上半支逐渐下降至点 6，进口温度的进一步下降，则会使反应温度从点 6 突然下跌至点 2，此即所谓“熄火”现象。进口温度若继续下降则反应温度将沿 S 形曲线的下半支缓慢下降。

图 2.11 将上述进口温度和反应温度之间的关系进行了标绘。可见，反应温度随进口温度的变化存在两个突变点，即“着火”温度 T_d 和“熄火”温度 T_b 。“着火”温度和“熄火”温度是不相等的，当进口温度在两者之间时，反应器存在多个定态点。在上述温度曲线中存在一回路，这种滞后现象是多态的一个重要特征。

三、全混流反应器热稳定性的动态分析

在上节中已指出，定态点的移热线斜率大于放热线斜率是全混釜反

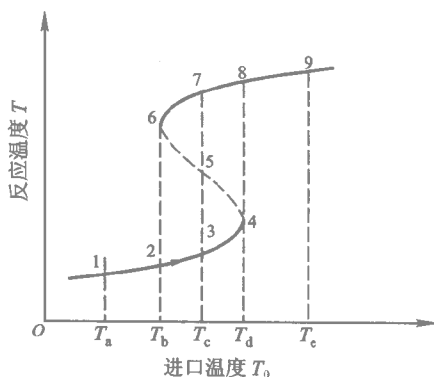


图 2.11 进口温度与反应温度的关系

反应器定态稳定的必要条件，但这尚不是全混釜热稳定性的充分条件。利用斜率条件可以解释受扰动后反应器的状态与原定态点的偏离单调增加的不稳定性，但尚不能解释在某些条件下反应器的操作状态出现振荡的不稳定性^[7,8]。因此，为了全面理解全混釜反应器的热稳定性，尚需运用动态分析方法考察受扰动后，反应器的操作状态与原定态点的偏离随时间的变化。

全混釜反应器的动态物料衡算式为：

$$V_R \frac{dc_A}{dt} = q_V(c_{A0} - c_A) - V_R(-r_A) \quad (2.43)$$

或用转化率 x_A 表示为：

$$-V_R c_{A0} \frac{dx_A}{dt} = q_V c_{A0} x_A - V_R(-r_A) \quad (2.44)$$

整理后可得：

$$\tau \frac{dx_A}{dt} = -x_A + \frac{\tau(-r_A)}{c_{A0}} \quad (2.45)$$

全混釜反应器的动态能量衡算式为：

$$V_R \rho c_p \frac{dT}{dt} = q_V \rho c_p (T_0 - T) + V_R(-\Delta H)(-r_A) + Q(T) \quad (2.46)$$

式中 $Q(T)$ 为换热项 若令

$$Q_H(T) = -\frac{Q(T)}{q_V \rho c_p}$$

经整理后，式 (2.46) 可改写为：

$$\tau \frac{dT}{dt} = T_0 - T + \frac{\tau \Delta T_{ad} (-r_A)}{c_{A0}} - Q_H(T) \quad (2.47)$$

求取上述微分方程式 (2.45) 和 (2.47) 的解析解是不可能的，但可通过在定态点附近将方程组线性化，来分析定态点的稳定性。设反应器受一小扰动而偏离定态点，转化率和反应温度的偏离分别为：

$$x = x_A - x_{As} \quad y = T - T_s$$

式中下标 s 表示定态点。

定态物料衡算方程和能量衡算方程可写为：

$$-x_{As} + \frac{\tau (-r_A)_s}{c_{A0}} = 0 \quad (2.48)$$

和

$$T_0 - T_s + \frac{\tau \Delta T_{ad} (-r_A)_s}{c_{A0}} - Q_H(T_s) = 0 \quad (2.49)$$

将式 (2.45) 减去式 (2.48)，式 (2.47) 减去式 (2.49) 得：

$$\tau \frac{dx}{dt} = -x + \frac{\tau}{c_{A0}} [(-r_A) - (-r_A)_s] \quad (2.50)$$

$$\tau \frac{dy}{dt} = -y + \frac{\tau \Delta T_{ad}}{c_{A0}} [(-r_A) - (-r_A)_s] - [Q_H(T) - Q_H(T_s)] \quad (2.51)$$

在定态点邻近对 $(-r_A)$ 和 $Q_H(T)$ 实行 Taylor 展开，忽略二阶以上各项，可得：

$$(-r_A) = (-r_A)_s + \frac{\partial (-r_A)_s}{\partial x_A} x + \frac{\partial (-r_A)_s}{\partial T} y$$

$$Q_H(T) = Q_H(T_s) + \left(\frac{dQ_H}{dT} \right)_s y$$

将此两式代入式 (2.50) 和式 (2.51) 得：

$$\tau \frac{dx}{dt} = - \left[1 - \frac{\tau}{c_{A0}} \frac{\partial (-r_A)_s}{\partial x_A} \right] x + \left[\frac{\tau}{c_{A0}} \frac{\partial (-r_A)_s}{\partial T} \right] y \quad (2.52)$$

$$\tau \frac{dy}{dt} = \left[\frac{\tau \Delta T_{ad}}{c_{A0}} \frac{\partial (-r_A)_s}{\partial x_A} \right] x - \left[1 - \frac{\tau \Delta T_{ad}}{c_{A0}} \frac{\partial (-r_A)_s}{\partial T} + \left(\frac{dQ_H}{dT} \right)_s \right] y \quad (2.53)$$

令式 (2.52) 右边两项的系数分别为 a_{11} 和 a_{12} , 式 (2.53) 右边两项的系数分别为 a_{21} 和 a_{22} 再令 :

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$$

则方程 (2.52) 和 (2.53) 可写成 :

$$\tau \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \mathbf{A} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (2.54)$$

这是一线性常微分方程组 , 其解由指数项 $e^{\lambda t/\tau}$ 组成 , λ ; 可由如下特征方程求得 :

$$\lambda^2 + a_1 \lambda + a_2 = 0 \quad (2.55)$$

式中 :

$$a_1 = -(\tau \mathbf{A}) = -(a_{11} + a_{22}) \quad (2.56)$$

$$a_2 = \det \mathbf{A} = a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21} \quad (2.57)$$

方程 (2.55) 的根为 :

$$\lambda = \frac{1}{2} (-a_1 \pm \sqrt{a_1^2 - 4a_2}) \quad (2.58)$$

由一元二次方程根的性质知道必有 :

$$\lambda_1 + \lambda_2 = -a_1$$

$$\lambda_1 \times \lambda_2 = a_2$$

当 λ_1, λ_2 都是实根时 方程 (2.54) 的解为 :

$$\begin{aligned} x &= C_1 e^{\lambda_1 t/\tau} + C_2 e^{\lambda_2 t/\tau} \\ y &= C_3 e^{\lambda_1 t/\tau} + C_4 e^{\lambda_2 t/\tau} \end{aligned} \quad (2.59)$$

这时 , 随时间增长扰动的变化如图 2.12 所示。当 λ_1, λ_2 均小于 0 时 , 随着时间增长 扰动 x, y 都将趋近于 0 如图中曲线 A、B、C 所示 , 也就是说 , 在这种情况下 , 定态是稳定的。当 λ_1, λ_2 中有一个大于 0 时 扰动将随时间增长而不断扩大 , 如图中曲线 E、F 所示 , 也就是说 , 在这种情况下 , 定态是不稳定的。由此可知 , 此时定态稳定的充分必要条件是 $a_1 > 0$ 和 $a_2 > 0$ 。

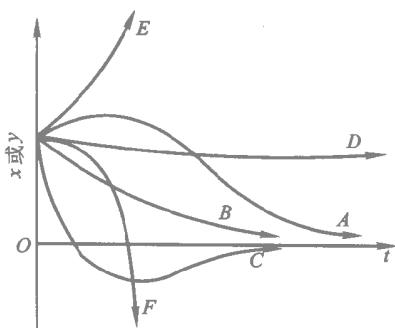


图 2.12 特征根为实根时扰动
随时间的变化

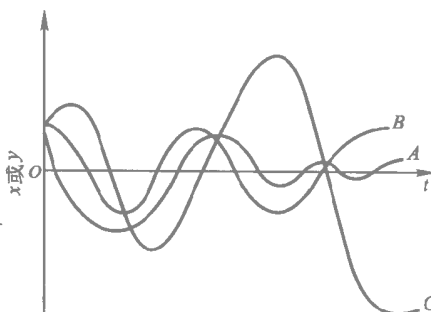


图 2.13 特征根为复根时扰动
随时间的变化

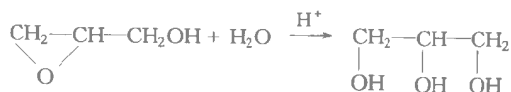
当 λ_1, λ_2 是共轭复根时, 例如 $\lambda_1 = a + bi, \lambda_2 = a - bi$ 方程 (2.54) 的解为:

$$\begin{aligned} x &= e^{at/\tau} \left[C_1 \cos\left(\frac{bt}{\tau}\right) + C_2 \sin\left(\frac{bt}{\tau}\right) \right] \\ y &= e^{at/\tau} \left[C_3 \cos\left(\frac{bt}{\tau}\right) + C_4 \sin\left(\frac{bt}{\tau}\right) \right] \end{aligned} \quad (2.60)$$

这时, 扰动随时间增长的变化如图 2.13 所示。当根的实部 a 小于 0 时, 随时间增长, 扰动呈衰减振荡, 当时间趋于无穷大时, 扰动将趋近于 0 如图 2.13 中的曲线 A。当根的实部 a 等于 0 时, 扰动呈持续振荡, 如图 2.13 中的曲线 B。当根的实部 a 大于 0 时, 随时间增长, 扰动的振幅将不断扩大如图 2.13 中的曲线 C。显然, 当 $a \geq 0$ 时定态是不稳定的。由此可知, 此时定态稳定的充分必要条件也是 $a_1 > 0$ 和 $a_2 > 0$ 。

图 2.13 中最令人感兴趣的是发生持续振荡的曲线 B 在这种情况下组成 - 温度相平面上将出现极限环, 如图 2.14(a) 所示。反应器在极限环以外的任何状态下开车时, 将移向极限环。S 点则为一不稳定的平衡点, 反应器的状态一旦因扰动而偏离了它, 就会沿螺旋曲线逐渐远离此点, 最终与极限环重合。图 2.14(b) 则表示反应器内反应物浓度随时间的振荡。

全混流反应器的持续振荡不仅为理论计算所揭示, 也已发现了一些实际例子。Fortuin 等报导在全混流反应器中研究环氧丙醇的水合反应



时发现了周期为几分钟的极限环，温度振幅约为 $\pm 5\text{K}$ ，浓度的波动则可达 30%。

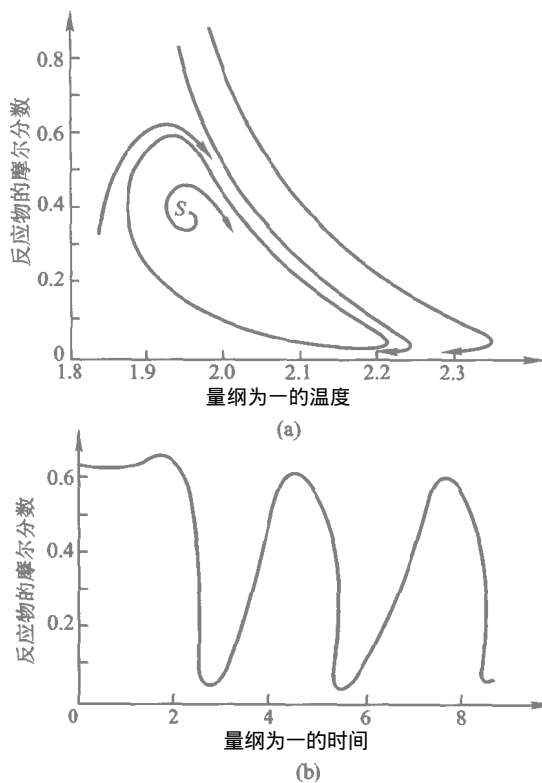


图 2.14 极限环和反应器的持续震荡

综上所述，不论特征根是实根还是复根，定态稳定的充分必要条件都是

$$a_1 > 0 \quad \text{和} \quad a_2 > 0$$

即：

$$\left[1 - \frac{\tau}{c_{A0}} \frac{\partial(-r_A)_s}{\partial x_A} \right] + \left[1 + \left(\frac{dQ_H}{dT} \right)_s \right] > \left[\frac{\tau \Delta T_{ad}}{c_{A0}} \frac{\partial(-r_A)_s}{\partial T} \right] \quad (2.61)$$

和

$$\left[1 - \frac{\tau}{c_{A0}} \frac{\partial(-r_A)_s}{\partial x_A} \right] \left[1 + \left(\frac{dQ_H}{dT} \right)_s \right] > \left[\frac{\tau \Delta T_{ad}}{c_{A0}} \frac{\partial(-r_A)_s}{\partial T} \right] \quad (2.62)$$

式(2.61)为定态稳定性的动态条件,式(2.62)则称为斜率条件。前者称为动态条件是因为这一条件只有在进行动态分析时才能发现,而且它是和系统的振荡特性相关的。后者称为斜率条件,则是因为如下面将要证明的,它和定态分析得到的稳定条件式(2.42)是一致的。

定态热量衡算方程可写为:

$$\frac{1}{\tau}[(T - T_0) + Q_H(T)] = \frac{\Delta T_{ad}}{c_{A0}}(-r_A)_s \quad (2.63)$$

令方程左边为 Q_r 方程右边为 Q_g 则可得:

$$\begin{aligned} \frac{dQ_g}{dT} &= \frac{d}{dT} \left\{ \frac{\Delta T_{ad}}{c_{A0}} [-r_A(x_A, T)] \right\} \\ \frac{dQ_r}{dT} &= \frac{d}{dT} \left[\frac{1}{\tau} (T - T_0) + \frac{1}{\tau} Q_H(T) \right] = \frac{1}{\tau} \left(1 + \frac{dQ_H}{dT} \right) \end{aligned}$$

根据全导数的定义,有:

$$\frac{d(-r_A)}{dT} = \frac{\partial(-r_A)}{\partial x_A} \frac{dx_A}{dT} + \frac{\partial(-r_A)}{\partial T} \quad (2.64)$$

有定态物料衡算

$$x_A = \frac{\tau(-r_A)}{c_{A0}}$$

可得:

$$\frac{dx_A}{dT} = \frac{\tau}{c_{A0}} \frac{d(-r_A)}{dT}$$

将上式代入式(2.64)得:

$$\frac{d(-r_A)}{dT} = \frac{\partial(-r_A)}{\partial x_A} \frac{\tau}{c_{A0}} \frac{d(-r_A)}{dT} + \frac{\partial(-r_A)}{\partial T}$$

于是有:

$$\frac{d(-r_A)}{dT} = \frac{\frac{\partial(-r_A)}{\partial T}}{1 - \frac{\tau}{c_{A0}} \frac{\partial(-r_A)}{\partial x_A}}$$

和

$$\frac{dQ_g}{dT} = \frac{\frac{\Delta T_{ad}}{c_{A0}} \frac{\partial(-r_A)}{\partial T}}{1 - \frac{\tau}{c_{A0}} \frac{\partial(-r_A)}{\partial x_A}}$$

于是式(2.42) $\left(\frac{dQ_r}{dT}\right) > \left(\frac{dQ_g}{dT}\right)$ 可写为:

$$\frac{1}{\tau} \left(1 + \frac{dQ_H}{dT}\right) > \frac{\frac{\Delta T_{ad}}{c_{A0}} \frac{\partial(-r_A)}{\partial T}}{1 - \frac{\tau}{c_{A0}} \frac{\partial(-r_A)}{\partial x_A}}$$

移项后即为式(2.62)。

对绝热反应器 因为 $\frac{dQ_H}{dT} = 0$, 这时斜率条件隐含着动态条件, 于是斜率条件是定态稳定的充分必要条件。

例 2-7 在全混流反应器中进行反应 $A \rightarrow R$, 其速率方程为:

$$-r_A = kc_A \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$$

式中:

$$k = 8 \times 10^{15} e^{-\frac{16000}{T}} \text{ s}^{-1}$$

其余数据为:

$$\Delta H = -200\,000 \text{ kJ/kmol}$$

$$c_p = 4000 \text{ kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$$

$$M_{WA} = M_{WR} = 100 \text{ kg/kmol}$$

$$c_{A0} = 3 \text{ kmol}/\text{m}^3$$

今设反应温度为 100°C 进料温度为 60°C 要求的生产流量为 0.4 kg/s 试确定:

- (1) 为达到出口转化率 70% 所需的反应器容积;
- (2) 为保证反应器满足热稳定条件, 对传热有何要求。

解: (1) 转化率为 70% 时反应器出口浓度:

$$c_{A0} = 3 \times (1 - 0.7) = 0.9 \text{ kmol}/\text{m}^3$$

$T = 100^\circ\text{C} = 373\text{K}$ 时反应速率常数:

$$k = 8 \times 10^{15} e^{-\frac{16000}{373}} = 1.879 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

在上述条件下, 反应器内的反应速率为:

$$-r_A = kc_A = 1.879 \times 10^{-3} \times 0.9 = 1.69 \times 10^{-3} \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$$

要求的生产速率为:

$$q_{nR} = \frac{0.4}{100} = 4 \times 10^{-3} \text{ kmol/s}$$

于是, 所需反应器容积为:

$$V_R = \frac{q_{nR}}{(-r_A)} = \frac{4 \times 10^{-3}}{1.69 \times 10^{-3}} = 2.37 \text{ m}^3$$

(2) 对一级反应:

$$-r_A = k c_{A0} (1 - x_A)$$

$$\frac{\partial(-r_A)}{\partial x_A} = -k c_{A0}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(-r_A)}{\partial T} &= k c_{A0} (1 - x_A) \frac{\partial \left(-\frac{E}{RT} \right)}{\partial T} \\ &= k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \frac{E}{RT^2} \frac{c_{A0}}{1 + k\tau} \\ &= \frac{E}{RT^2} \frac{k c_{A0}}{1 + k\tau} \end{aligned}$$

将 $\frac{\partial(-r_A)}{\partial x_A}$ 和 $\frac{\partial(-r_A)}{\partial T}$ 代入式 (2.61) 和 (2.62) 可得全混流反应器中进行一级反应时热稳定性的斜率条件和动态条件

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta T_{ad}} \left[(1 + k\tau) + \left(1 + \frac{UA_R}{q_V \rho c_p} \right) \right] &> \frac{E}{RT^2} \frac{k\tau}{1 + k\tau} \\ \frac{1}{\Delta T_{ad}} (1 + k\tau) \left(1 + \frac{UA_R}{q_V \rho c_p} \right) &> \frac{E}{RT^2} \frac{k\tau}{1 + k\tau} \\ \Delta T_{ad} &= \frac{(-\Delta H) c_{A0}}{\rho c_p} = \frac{3 \times 200\,000}{4\,000} = 150 \text{ K} \end{aligned}$$

反应器的平均停留时间为:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{V_R}{q_V} = \frac{2.37}{4 \times 10^{-3} / (3 \times 0.7)} = 1244 \text{ s} \\ \frac{E}{RT^2} \times \frac{k\tau}{1 + k\tau} &= \frac{16\,000}{373^2} \times \frac{1.897 \times 10^{-3} \times 1.244 \times 10^3}{1 + 1.897 \times 10^{-3} \times 1.244 \times 10^3} = 0.080\,55 \text{ K}^{-1} \\ \frac{1 + k\tau}{\Delta T_{ad}} &= \frac{1 + 1.897 \times 10^{-3} \times 1.244 \times 10^3}{150} = 0.0223 \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

要满足动态条件必须有:

$$1 + \frac{UA_R}{q_V \rho c_p} > 150 \times (0.080\,55 - 0.0223) = 8.74$$

要满足斜率条件必须有:

$$1 + \frac{UA_R}{q_V \rho c_p} > \frac{0.080\,55}{0.0223} = 3.612$$

因此, 要保持定态稳定, 必须有:

$$\frac{UA_R}{q_V \rho c_p} > 7.74$$

反应物流的体积流量为：

$$q_V = \frac{4 \times 10^{-3}}{3 \times 0.7} = 1.905 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$$

于是有：

$$UA_R > 7.74 \times 1.905 \times 10^{-3} \times 4000 = 60 \text{ kJ}/(\text{K} \cdot \text{s})$$

每秒钟反应放热量为：

$$\begin{aligned} Q_g &= q_V (-\Delta H) c_{A0} x_A \\ &= 1.905 \times 10^{-3} \times 2 \times 10^5 \times 3 \times 0.7 \\ &= 800 \text{ kJ/s} \end{aligned}$$

物料升温带走热量

$$\begin{aligned} Q_{rl} &= q_V \rho c_p (T - T_0) \\ &= 1.905 \times 10^{-3} \times 4000 \times (100 - 60) \\ &= 304.8 \text{ kJ/s} \end{aligned}$$

所以，为满足热稳定条件传热温差必须

$$\Delta T < \frac{Q_g - Q_{rl}}{UA_R} = \frac{800 - 304.8}{60} = 8.3 \text{ K}$$

于是，冷却介质温度应

$$t_c > 100 - 8.3 = 91.7 \text{ } ^\circ\text{C}$$

四、全混流反应器的开车^[9]

将动态物料衡算方程和能量衡算方程线性化的方法只适用于处理在定态点邻域内的微小扰动。当反应器的初始状态远离定态点时，就需用数值方法求解非线性微分方程式（2.45）和式（2.47）。此两式为需联立求解的自治型方程，即自变量以 t 形式仅出现在等号左侧，状态变量 x_A 和 T 出现在等号两侧。对于这类方程，只要将两方程相除即可暂时地消去 t ，从而得到 x_A 和 T 的变化轨迹^[10]。通常，这种轨迹以 (x_A, T) 相平面上的曲线表示，并以箭头表示 t 增加的方向。在 (x_A, T) 相平面上虽消去了时间概念，但却明显地反映了 x_A 和 T 两个状态变量的相应关系和变化途径。相平面图的特点是：相平面上的所有轨迹除在临界点或平衡点外均不相交，这些轨迹分别表示向临界点逼近的途径；② 临界点表示定常态，只有在 $t = \infty$ 时才能达到。图 2.15 和图 2.16 为两个相平面图。相平面图上的每一条曲线均表示从某种初始状态开始，反应器内

的组成和温度随时间的变化历程，箭头表示进程。相平面图可为全混流反应器开车方案的选择提供有用的信息。

图 2.15 为只有一个定常态的全混流反应器的相平面图，虽然不论在什么条件下开车，最终都会到达该定态点，但用原料（低转化率）开车时，反应温度开始会急剧上升，很可能超出允许的温度范围，所以安全的开车方案应采用产物（高转化率）开车。

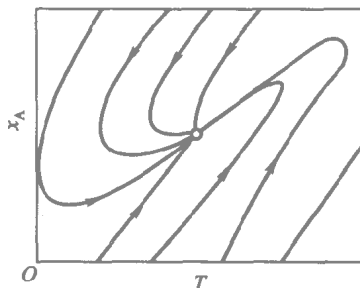


图 2.15 单定态点全混流反应器相平面图

图 2.16 为有三个定常态的全混釜反应器相平面图。图中点 c 、 d 、 e 为定态点，其中 c 、 e 为稳定的定态点， d 为不稳定的定态点。整个相平面被过 d 点的虚线分成两个区域，当反应器的初始状态位于此虚线左边时，反应器最终将到达低转化率的稳定定态点 c ；当反应器的初始状态位于虚线右边时，反应器最终将到达高转化率的稳定定态点 e 。通常反应器的操作都希望获得高转化率，即应在 e 点操作。由图可见，为达此目的，必须将反应物料适当预热，使开车时反应器的温度达到虚线右边。这时又有两种可能：一种是反应器开车时慢慢加入原料，使反应物接近完全转化，即反应器的初始状态处于如图中点 J 所示的位置，虽然在正常进料后，反应温度最初会有所下降，但最终将到达定态点 e ；另一种是从零转化率开车，如图中点 K 所示的状态，这时反应温度开始将急剧上升，然后再回到定态点 e 。而如果开车时反应器的温度不够高，即使初始转化

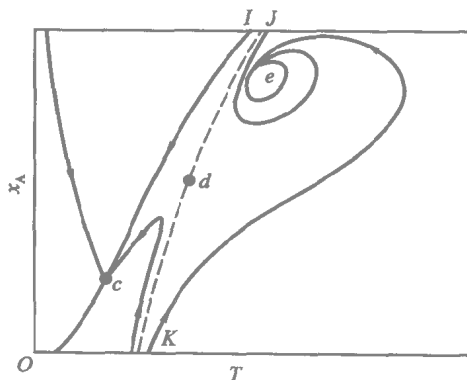


图 2.16 三定态点全混釜反应器相平面图

率很高，如图中点 I 所示的状态，反应器的转化率将不断下降，最后落到低转化率的定态点 c 。可见，即使两种初始状态非常接近（但位于虚线的两侧）也可能导致完全不同的反应器最终状态。

参 考 文 献

- [1] 陈敏恒 袁渭康 . 工业反应过程的开发方法 . 北京：化学工业出版社 ,1985
- [2] Aris R. Introduction to the Analysis of Chemical Reactors. Englewood Cliffs, N J: Prentice-Hill, 1965
- [3] Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1999: 101 ~ 104
- [4] Fournier C D, Groves F R. Isothermal Temperatures for Reversible Reactions. Chem Eng, 1970, 77(3): 157
- [5] Denbigh K G, Turner J C R. Chemical Reactor Theory - An Introduction 3rd ed, Cambridge: Cambridge University Press, 1984: Chapter 10
- [6] Perlmutter D D. Stability of Chemical Reactor. Englewood Cliffs, N J: Prentice-Hill, 1972
- [7] Aris R, Amundson N R. An Analysis of Chemical Reactor Stability and Control. Chem Eng Sci, 1958, 7: 121
- [8] Borekov G K, Slinko M G. Calcul des Processus Catalytiques dans Reacteurs Industriels. Chem Eng Sci, 1961, 14: 259
- [9] Bilons O, Amundson N R. AIChE J, 1955, 1: 513
- [10] 袁渭康, Wei J. Phase Plane Analysis of Non-Linear ODE's in Reaction Engineering. Scientia Sinica, 1986, 24: 225

习 题

2-1 在间歇反应器中由乙醇和乙酸生产乙酸乙酯，其反应式为：



要求的日产量为 50 000 kg(即 50 t)。液相中反应速率由下式给出：

$$-r_A = k \left(c_A c_B - \frac{c_R c_S}{K} \right)$$

100 时

$$k = 7.93 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$$

$$K = 2.93$$

料液中酸和醇的质量分数分别为 23% 和 46%，酯浓度为零。酸的转化率控制在 35%。物料密度基本上为常数，其值是 1020 kg/m^3 。反应器每天按 24 h 操作，每一生产周期中加料、出料等辅助时间总共为 1 h。试计算所需要的反应器体积。

2-2 恒温下在一间歇反应器中水解乙酸甲酯，其反应式为



在氢离子存在下，正反应速率常数为 $0.000148 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{min})$ 。化学平衡常数为 0.219。酯的初浓度为 1.151 mol/L 。水的初浓度为 48.76 mol/L 。计算：

- (1) 酯的平衡转化率；
- (2) 酯的转化率达 82% 所需的时间；
- (3) 此时反应物系的组成。

2-3 一元有机酸酯水溶液在容积为 6 m^3 的连续搅拌釜式反应器中与苛性钠水溶液进行水解反应。反应釜中装有浸没的冷却盘管以维持反应温度恒定在 25°C 。已知进入盘管的冷却水温度为 15°C ，而离开盘管的冷却水温度为 20°C ，反应器壁的热损失可忽略，试用下面的数据，估计所需的传热面积。

酯溶液的浓度、温度和流量分别为 $1.0 \text{ kmol/m}^3, 25^\circ\text{C}, 0.025 \text{ m}^3/\text{s}$

碱溶液的浓度、温度和流量分别为 $5.0 \text{ kmol/m}^3, 20^\circ\text{C}, 0.01 \text{ m}^3/\text{s}$

在 25°C 时的反应速率常数 $0.11 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$

反应热 $1.4 \times 10^7 \text{ J/kmol}$

在给定操作条件下的传热系数： $2280 \text{ J}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$

2-4 在一容积为 V_R 的间歇反应釜中，反应物 A 在溶剂中的浓度为 2 mol/L ，A 按一级反应转化为产物 R。在持续 4 h 的操作周期中，转化率为 95%，其中 3 h 进行反应，加料、卸料、清洗反应器等辅助操作耗时 1 h。现因 R 的市场需求增长，拟对装置进行扩建，使产量增加一倍，并改为连续操作，新增反应器和原反应器串联操作，请计算：在总转化率不变

的条件下，和原反应器相比新增反应器的容积应为多少？

2-5 某厂生产的产品中含有少量不希望的副产物 A。在未处理的产物中 A 的浓度为 1% 而产品规格要求 A 的浓度不大于 0.04%。在实验室中研究了一种精制流程，将 A 转化为易于分离的挥发性组分。A 的转化反应为一级反应，反应速率常数 $k = 5.1 \text{ h}^{-1}$ 。

(1) 当产物流量为 $2 \text{ m}^3/\text{h}$ 时，为生产出合格产品，需用多大容积的全混流反应器？

(2) 开车时很快将物料充满反应器，然后将进出料流量保持在 $1.8 \text{ m}^3/\text{h}$ ，问经过多长时间能获得合格产品？

(3) 若采用间歇式起动方案，经过多长时间能获得合格产品？

2-6 一级不可逆（液相）反应在全混流绝热反应器内进行。反应物料密度为 1.2 g/cm^3 ，比定压热容为 $3.762 \text{ J/(g} \cdot ^\circ\text{C)}$ ，体积流量为 $200 \text{ cm}^3/\text{s}$ 反应器体积为 10 L 。反应速率常数

$$k = 1.8 \times 10^5 \exp(-6000/T) \text{ s}^{-1}$$

式中 T 是热力学温度。如果反应热 $\Delta H = -192 \text{ kJ/mol}$ ，进料温度为 20°C 进料浓度为 4.0 mol/L ，求可能的最高反应温度和转化率为多少？

2-7 在全混流反应器中进行可逆放热反应 $A \rightleftharpoons B$ 已知该反应的动力学方程为：

$$-r_A = k \left(c_A - \frac{c_B}{K_p} \right)$$

其中：

$$k = 6.92 \times 10^{12} \exp(-10\,000/T) \text{ min}^{-1}$$

$$K_p = 1.317 \times 10^{-3} \exp(2405/T)$$

设反应器的平均停留时间为 30 min ，反应器进料为纯组分 A 计算反应器可能达到的最高转化率。

2-8 在全混流反应器中进行如下可逆反应



已知正、逆反应均为一级反应，正反应速率常数 $k_1 = 8.83 \times 10^4 \exp(-6\,290/T) \text{ s}^{-1}$ ，逆反应速率常数 $k_2 = 4.17 \times 10^{15} \exp(-14\,947/T) \text{ s}^{-1}$ 。反应器进料为纯 A，试回答以下问题：

(1) 该反应是放热反应还是吸热反应？其标准反应热 ΔH 是多少？

(2) 若反应器的停留时间为 480 s ，问反应器能达到的最大转化率为

多少？

(3) 若反应器为绝热操作，为达到最大转化率，反应物的进口温度应为多少？假定反应物料的热容可视为常数， $c_p = 1200 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

2-9 内燃机排出的废气中含有 1%（摩尔分数）CO，在排气管线上装一后烧炉使 CO 进一步氧化，该后烧炉可视为一理想混合的绝热反应器，有效容积为 1L，因废气中空气过量，所以 CO 的燃烧可视为一级不可逆反应，反应速率常数为：

$$k = 1.5 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{32800}{T}\right) \text{ s}^{-1}$$

若排气流量为 4 L/min 排气温度为 1000 °C，试计算后烧炉出口温度和 CO 转化率。

已知 CO 的燃烧热 $(-\Delta H) = 2.83 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$ ，空气的定压比热容 $c_p = 31.0 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{°C})$ 。

注：CO 燃烧引起的总摩尔数变化可忽略，燃烧前后温度变化引起的体积变化应考虑。

2-10 在一管式反应器中进行丁烯脱氢制取丁二烯的反应。反应器在 0.1 MPa(表压)下操作，进料温度为 920°C 进料流量为 20 kmol/h，进料组成为 $\text{C}_4\text{H}_8:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ 。反应为一级不可逆，反应热为 110 kJ/mol，物料平均比热容为 2.09 kJ/(kg·°C)。若要求的丁烯转化率为 20%，请分别计算在等温和绝热条件下的反应器体积，在等温条件下，实测的反应速率常数为

$$920^\circ\text{C} \quad k = 108.56 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{MPa} \cdot \text{h})$$

$$900^\circ\text{C} \quad k = 48.36 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{MPa} \cdot \text{h})$$

$$877^\circ\text{C} \quad k = 20.13 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{MPa} \cdot \text{h})$$

$$855^\circ\text{C} \quad k = 8.39 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{MPa} \cdot \text{h})$$

2-11 在一有冷却夹套的全混流反应器中进行放热反应 $\text{A} \rightarrow \text{R}$ ，当进料温度为 T_0 ，进料流率为 q_{V0} 时，转化率 $x_A = 90\%$ 。现为提高产量将进料流量提高至 $1.2 q_{V0}$ ，结果表明能达到预期目的。但当将进料流率进一步提高至 $1.5 q_{V0}$ 时，因反应器熄火，产量反而大为降低。

(1) 用 $Q_g(Q_r)-T$ 图解释上述结果。

(2) 对进料流量为 $1.5 q_{V0}$ 的情况，可采取什么措施使反应器仍保持高转化率。

2-12 在容积为 10 m^3 的绝热连续搅拌釜式反应器中进行某反应，反应物进料浓度为 $5 \text{ kmol}/\text{m}^3$ 进料流量为 $10^{-2} \text{ m}^3/\text{s}$ ，反应为一级不可

逆反应, $k = 10^{13} e^{-\frac{12\,000}{T}} \text{ s}^{-1}$; $\Delta H = -2 \times 10^7 \text{ J/kmol}$ 。溶液密度 $\rho = 850 \text{ kg/m}^3$ 。比定压热容 $c_p = 2\,200 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$, 均可认为与温度、组成无关。

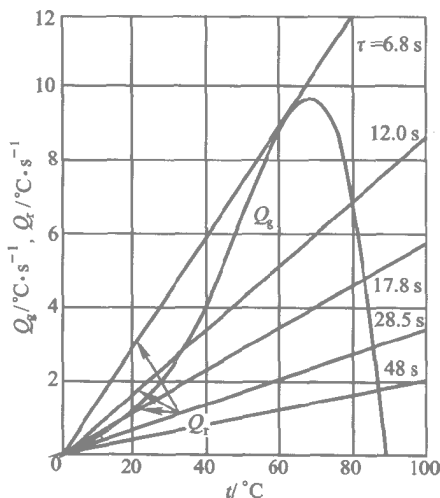
(1) 计算当进料温度分别为 290K、300K、310K 时的反应温度和转化率;

(2) 由于绝热层损坏, 冬季的热损失可用下式计算:

$$\text{热损失} = 5000(T - 280) \text{ J/s}$$

若进料流量降至 $2 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ 进料温度保持在 310K 此时转化率为多少?

2-13 在一连续搅拌釜式反应器中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 H_2O_2 进行反应。反应为可逆, 在绝热反应器中, 其放热曲线和不同停留时间的移热曲线如下图所示。



(1) 设反应器达定态操作后的停留时间 $\tau = 12 \text{ s}$ 试比较开车时 τ 很长, 如 30 s 然后逐渐缩短和开车时 τ 很短, 如 2 s 然后逐渐增加的操作状况有何不同;

(2) 设长停留时间启动的上述反应器, 进料流量突然减小, 使停留时间由 12 s 增加到 48 s, 请计算反应温度随时间的变化。

2-14 在一容积为 10 m^3 的连续搅拌釜式反应器中进行一级反应 $\text{A} \rightarrow \text{P}$ 。进料反应物浓度 $c_{A0} = 5 \text{ kmol/m}^3$, 温度 $T_0 = 310 \text{ K}$ 。反应热 $\Delta H = -2 \times 10^7 \text{ J/kmol}$ 反应速率常数 $k = 10^{13} e^{-\frac{12\,000}{T}} \text{ s}^{-1}$, 溶液的密度 ρ

$= 850 \text{ kg/m}^3$, 比定压热容 $c_p = 2\,200 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$) 已知当进料流量 $q_V = 10^{-2} \text{ m}^3/\text{s}$ 时, 出口转化率 $x = 97.5\%$ 。试通过计算回答当进料流量增至 $2 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{s}$ 和 $8 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{s}$ 时, 每小时产物 P 的产量将如何变化? 并对计算结果进行分析。

第三章 化学反应器中的混合现象

混合是化学反应器中普遍存在的一种传递过程，混合的作用是使反应器中物料的组成和温度趋于均匀，不同的混合机理和混合程度对反应结果（转化率和选择性）往往具有重要的影响。

反应器中发生的混合现象是十分复杂的。即使现在计算机的能力已非常强大，计算流体力学等学科也取得了长足进展，要对反应器中的混合现象进行如实的描述和分析仍是不现实的。对实际过程进行简化，借助各种理想化的模型去分析混合对反应过程的影响依然是必要的。

第一节 宏观混合与微观混合

对连续流动反应器，研究反应器中的混合现象通常会涉及三方面的问题^[1]：

- (1) 可用停留时间分布表征的反应器的宏观混合；
- (2) 反应物系的聚集状态，即微观均一性；
- (3) 混合发生时间的迟早。

这是三个具有不同内涵，但又密切相关的问题。本节先对它们作一概括的定性介绍。

宏观混合指利用机械的（如搅拌）或流体动力的（如射流）方法造成的反应器尺度的混合。对连续流动反应器，宏观混合即返混。在上一章中介绍的活塞流反应器和全混流反应器分别代表了宏观混合为零和宏观混合为无穷大这两种理想化的极端情况。反应器的宏观混合程度可用物料的停留时间分布来表征，活塞流反应器和全混流反应器分别具有严格划一的和很宽的（负指数函数）停留时间分布。停留时间分布可利用信号响应法实验测定^[2]。

需要指出的是，虽然具有确定混合机理的反应器将具有确定的停留时间分布，但具有确定的停留时间分布的反应器，其混合机理却可能不同。因为停留时间分布只提供了反应物料在反应器中停留了多长时间及其分布的信息，而没有提供物料在反应器中停留过程中具体经历的信息。

只有对简单一级反应，能仅仅依靠停留时间分布的信息去预测反应器的转化率。一般而言，由停留时间分布表征的反应器的宏观混合程度对各类反应都有重要影响，特别是当反应转化率较高时。

反应物系的聚集状态指进入反应器的不同物料微团间进行的物质交换所能达到的程度以及在反应器微元尺度上所能达到的物料组成的均匀程度。

反应物系的聚集状态有两种极限。一种是不同物料微团间能进行充分的物质交换，从而在反应器微元尺度上能达到分子尺度的均匀，这类物系称为微观流体，如反应物系为气相或不很粘稠的互溶液相。

另一种是不同物料微团间完全不能进行物质交换，因而在反应器微元尺度上也会存在相当大的不均匀性，这类物系称为宏观流体，如气固相反应过程中的固相反应物。当然还有介于二者之间的中间状态，如气液相和不互溶液相间的反应体系。

除相态外，反应速率对决定物系的行为接近微观流体还是宏观流体也有影响。当反应速率较低，与物料停留时间和物料微团寿命相比，特征反应时间较长时，物系的行为将比较接近微观流体。反之，当反应速率较高，与物料停留时间和物料微团寿命相比，特征反应时间较短时，物系的行为将比较接近宏观流体。

混合发生时间的迟早是一个既与上述两个问题不同，但又与它们有密切联系的问题。混合发生时间的迟早有两层含义。

一层含义是后进入反应器的物料和先进入反应器的物料混合发生时间的迟早，这属于宏观混合的范畴。例如，一全混流反应器和一活塞流反应器串联操作，可以有如图 3.1 所示的两种连接方式。当全混流反应器在前，活塞流反应器在后时，反应物料一进入反应器就会与先进入反应器的物料发生混合。而当活塞流反应器在前，全混流反应器在后时，要当反应物料进入全混流反应器后才会与先进入反应器的物料发生混合。当两种反应器的体积相等时，上述两种连接方式的停留时间分布是一样的，但除一级反应外，二者的反应结果将是不同的。图 3.2 为进行二级反应时，这两种连接方式反应结果的比较，可见活塞流反应器在前的连接方式将达到较高的转化率。

另一层含义是同时进入反应器的两种反应物之间混合发生时间的迟早，即所谓预混合问题。当反应发生在两种或两种以上组分之间时，这些组分必须首先混合，提供不同组分互相接触的机会，反应才能进行。预混合的速率既与反应物系的聚集状态有关，也与反应器的宏观混合状态有关。预混合对反应结果的重要性则取决于预混合速率与反应速率的相对

大小。

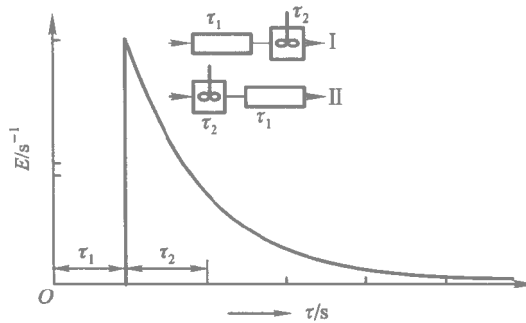


图 3.1 不同串联方式全混流和活塞流反应器的停留时间分布密度函数

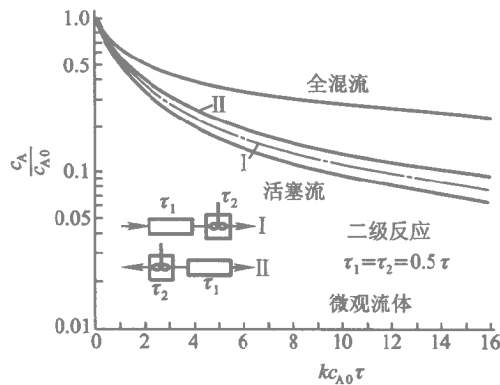


图 3.2 混合迟早对二级反应中反应物残余浓度的影响

反应物系的聚集状态和不同反应组分的预混合常被合称为反应器中的微观混合问题，这是化学反应工程领域内最复杂的问题之一。幸运的是，理想化的微观混合的极端情况对反应转化率和选择性影响的计算尚不困难，而且对大多数反应过程而言，微观混合对反应的影响远不及宏观混合。必须仔细考虑微观混合影响的实际反应过程主要是：

- (1) 在粘稠液体中进行的非一级快速反应，如二级反应、自催化反应等；
- (2) 聚合反应；
- (3) 在两种分别进料反应物之间发生的快反应；
- (4) 在乳浊液中的凝并和再分散速率有限的非一级反应；
- (5) 沉淀反应；
- (6) 火焰等非等温气相反应。

在可预期的将来，要对上述各类过程进行精确的描述仍是不可能的，我们能做的仅仅是利用本章提供的各种极端情况下的计算方法去估计微观混合的利弊，然后作出适当的选择。

第二节 返混及其对反应的影响

返混指不同时间进入反应器的物料之间发生的混合，是连续流动反应器才具有的一种传递现象。如前所述，活塞流反应器和全混流反应器分别代表返混为零和返混为无穷大这两种理想化的极端情况，因此，可通过这两种理想流动反应器的性能比较来考察返混的利弊。

一、理想流动反应器的比较

在活塞流反应器和全混流反应器中反应物浓度变化的历程是不同的。在活塞流反应器中，由进口到出口反应物浓度是逐渐降低的，如图 3.3(a) 中的曲线所示。因此，对所有正级数反应，在反应器的进口端具有较高的反应速率，随着反应物的消耗，反应速率逐渐下降。图 3.3(b) 中的曲线为反应物初浓度和反应速率之比 $\frac{c_{A0}}{(-r_A)}$ 对转化率 x_A 的标绘，曲线下的阴影面积则为达到规定出口转化率 x_{AP} 所需的停留时间， $\tau = c_{A0} \int_0^{x_{AP}} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \int_0^{x_{AP}} \frac{dx_A}{k c_{A0}^{n-1} (1-x_A)^n}$ 。而在全混流反应器中，反应物的浓度处处相等，均等于活塞流反应器的出口浓度，对应于图 3.3(a) 中的 P 点。可见，由于新鲜进料一进入反应器即和反应器中原有的物料

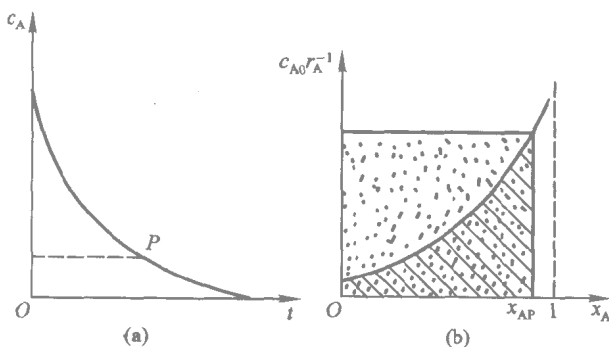


图 3.3 活塞流反应器与全混流反应器的性能比较

混合，在全混流反应器中反应物的高浓度区域消失，反应器中任何位置的反应速率均等于活塞流反应器出口处的反应速率，为达到规定转化率

x_{AP} 所需的停留时间， $\tau = \frac{C_{A0} x_{AP}}{(-r_A)} = \frac{x_{AP}}{k C_{A0}^{n-1} (1 - x_{AP})^n}$ ，如图 3.3(b) 中带点的矩形的面积。可见，为达到相同的转化率，全混流反应器所需的停留时间（或反应器容积）比活塞流反应器大得多。

图 3.4^[3] 标绘了不同级数的反应达到不同转化率时全混流反应器和活塞流反应器所需容积的比值 $\frac{V_M}{V_P}$ 。由图可见，反应级数越低，转化率越低，这两种反应器的差别越小。而对于高反应级数、或在高转化率条件下，全混流反应器所需的容积比活塞流反应器大得多。例如，对二级反应当转化率 x_A 为 99% 时，全混流反应器所需的容积是活塞流反应器的 100 倍。

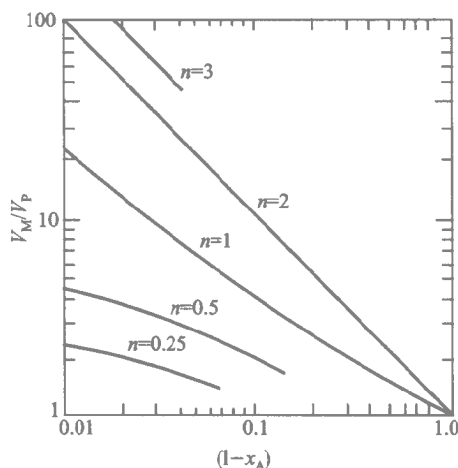


图 3.4 不同转化率时全混流反应器和活塞流反应器的容积比较

上述结果表明，返混可能使单位反应器容积的生产能力严重降低。但尚需说明：① 对反应产物具有催化作用的反应，即自催化反应，返混降低了反应物的浓度，但提高了反应产物即催化剂的浓度，因而可能使反应加速。对负级数反应，返混也能使反应加速；② 上述讨论仅限于浓度效应，但返混不仅影响浓度分布，也影响温度分布。例如在绝热式全混流反应器中进行放热反应时，反应物料一进入反应器即和反应器内的物料完全混合，并达到反应器出口的温度。由于温度往往是比浓度更敏感的因素，因此在这种情况下，返混也可能加快反应速率。

对简单反应，返混仅仅影响反应速率。而对复杂反应，返混对产物选择性的影响往往会成为更值得关注的问题。

对平行反应



主反应和副反应的速率分别为：

$$-r_{A1} = k_1 c_A^{n_1}$$

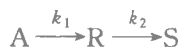
$$-r_{A2} = k_2 c_A^{n_2}$$

反应的瞬时选择性为：

$$S = \frac{k_1 c_A^{n_1}}{k_1 c_A^{n_1} + k_2 c_A^{n_2}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_A^{n_2 - n_1}} \quad (3.1)$$

可见，当主反应级数 n_1 高于副反应级数 n_2 时，反应物浓度 c_A 越高，瞬时选择性越高。因此，活塞流反应器的选择性高于全混流反应器。当 n_2 大于 n_1 时，则相反。

对串联反应



当主、副反应均为一级反应时，目的产物 R 的生成速率为：

$$r_R = k_1 c_A - k_2 c_R$$

由于全混流反应器中反应物浓度 c_A 低于活塞流反应器，目的产物浓度 c_R 高于活塞流反应器，因此全混流反应器的选择性总是低于活塞流反应器。

以 $\frac{k_2}{k_1}$ 为参数，可将活塞流反应器和全混流反应器中目的产物 R 的选择性和反应物 A 的转化率标绘成图 3.5^[4]。由图可见，全混流反应器的选择性恒低于活塞流反应器。当 $\frac{k_2}{k_1} \gg 1$ 时，两种反应器的选择性的差别趋小，但高转化率下，选择性会变得很差，因此，对这类反应系统，宜采用低转化率操作。当 $\frac{k_2}{k_1} \ll 1$ 时，在高转化率下仍能保持较高的选择性，但两种反应器选择性的差异较大，因此，对这类反应，反应器的选型是重要的。

上面所讨论的返混对复杂反应选择性的影响仅限于浓度效应。由于返混不仅影响浓度分布，也影响温度分布，因此在分析返混对反应选择性

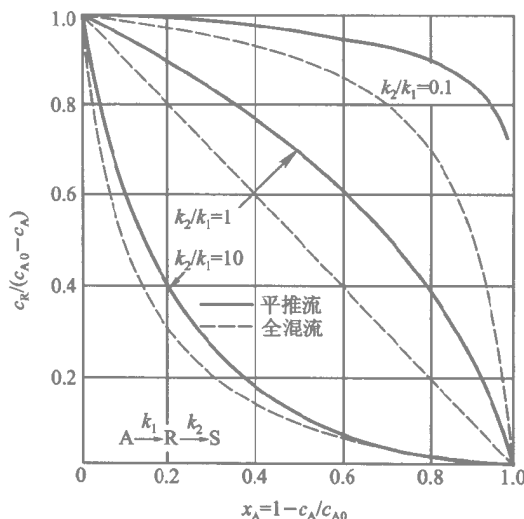


图 3.5 活塞流反应器和全混流反应器中串联反应选择性的比较

的影响时，不仅要考虑浓度的影响，而且要考虑温度的影响。例如，在绝热反应器中进行一放热的平行反应，由于返混全混流反应器中的平均温度将高于活塞流反应器，如果主反应活化能大于副反应活化能，从温度效应考察，返混将有利于改善反应的选择性。即使对串联反应，返混对选择性的影响也不一定是不利因素。例如，对一放热串联反应，若主反应活化能大于副反应活化能，在全混流反应器中由于反应始终在高温下进行，有可能改善反应的选择性。

综上所述，无论对反应速率还是对选择性，返混都既可能是一种有利的因素，也可能是一种不利的因素。因此，根据反应的特征，全面分析返混的利弊，是决定反应器的选型和操作方式时必须考虑的一个重要因素。

二、理想反应器的组合和操作方式的选择

对某些反应过程，返混的利弊在反应的不同阶段可能是不同的。例如在前面提到过的自催化反应中，反应速率与转化率的关系如图 3.6(a) 所示。在反应初期，反应速率随转化率的增加而增加，在反应后期，反应速率随转化率的增加而减小，在中等转化率 x_{A1} 时，反应速率达到最大值。将 $\frac{c_{A0}}{(-r_A)} \sim x_A$ 的关系标绘成图 3.6(b) 中的曲线。由图可见，如果要求的最终转化率小于或等于 x_{A1} ，平推流反应器所需的停留时间为曲线下的阴影面积，全混流反应器所需的停留时间为虚线所示矩形的面积，

显然，此时返混是有利的因素。如果要求的最终转化率远大于 x_{A1} ，则矩形面积将大于曲线下的阴影面积，全混流反应器所需的停留时间将大于平推流反应器，返混成了有害的因素。此时最优的操作方案应将反应分两段进行，第一段采用全混流反应器，保持在转化率 x_{A1} 下操作；第二段采用平推流反应器，使转化率达到要求值，这就是反应器的组合。对上述问题也可以采用一个全混流反应器与一个分离装置的组合，全混流反应器仍维持在转化率 x_{A1} 下操作，其出口物流进入分离装置，使未反应的反应物循环返回反应器进口。

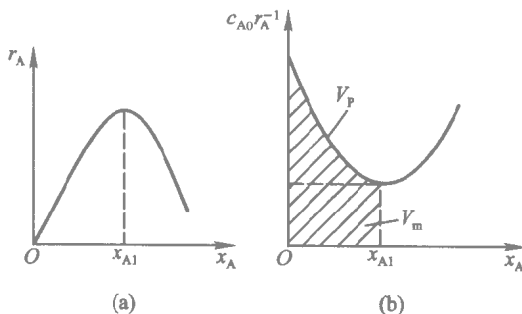


图 3.6 自催化反应速率与转化率关系

(a) 速率曲线 (b) $\frac{c_{A0}}{(-r_A)} \sim x_A$ 的关系

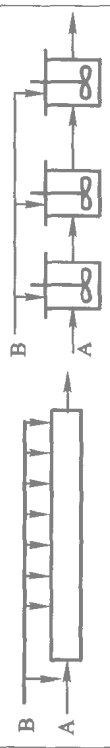
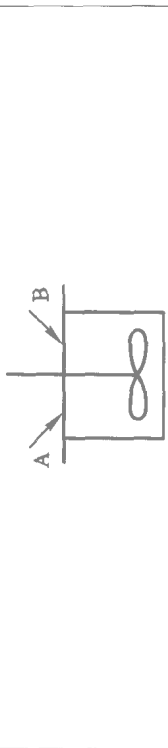

除了反应器的选型和适当组合外，加料方式也可用于调节反应器内的浓度，使它适合特定反应的要求。对于间歇反应器，反应物可以一次加入，也可以分批加入。对于连续反应器，反应物可全部在进口处加入，也可分段加入。不论是间歇反应器的分批投料，还是连续反应器的分段加料都可使反应器内反应物浓度降低。因此，当主反应级数小于副反应级数时，分批加料和分段加料将可改善反应的选择性。

若干工业上常见的反应器组合和操作方式如表 3.1 所列。

例 3-1 用某种酶 E 作为均相催化剂处理工业废水，使废水中的有害有机物 A 降解为无害化合物。在一定的酶浓度 c_E 下，在实验室全混流反应器中进行实验，获得如下结果

$c_{A0}/\text{mmol} \cdot \text{m}^{-3}$	2	5	6	6	11	14	16	24
$c_A/\text{mmol} \cdot \text{m}^{-3}$	0.5	3	1	2	6	10	8	4
τ/min	30	1	50	8	4	20	20	4

续表

组合和操作方式	图 示	适用反应	效 果
分段(分批)进料 反应器		平行反应 $A + B \xrightarrow{P} S$ $n_{A1} > n_{A2} \quad n_{B1} < n_{B2}$	提高目的产物选择性
		平行反应 $A + B \xrightarrow{P} S$ $n_{A1} < n_{A2} \quad n_{B1} < n_{B2}$	提高目的产物选择性
循环反应器		(1) 自催化反应 (2) 副反应级数高于主反应的平行反应	提高反应器生产强度 提高目的产物选择性

现需设计一酶浓度为 c_E 处理能力为 $0.1 \text{ m}^3/\text{min}$ 的废水处理装置，废水中有害有机物 A 的浓度 $c_{A0} = 10 \text{ mmol}/\text{m}^3$ ，要求达到的转化率 $x_A = 90\%$ 试对下列三种方案进行比较。

(1) 管式反应器，其流型可视为活塞流，判别出口物流是否需部分循环，如需循环，确定循环流的流量和反应器体积；

(2) 连续搅拌釜式反应器，其流型可视为全混流，确定单釜操作和两釜串联操作时反应器的体积；

(3) 全混流反应器后串联活塞流反应器，计算采用这种方案时反应器最小体积。

解：首先利用实验数据计算不同浓度下的反应速率，如表 3.2 第三行所列。

表 3.2 不同浓度下的反应速率

$c_{A0}/\text{mmol} \cdot \text{m}^{-3}$	2	5	6	6	11	14	16	24
$c_A/\text{mmol} \cdot \text{m}^{-3}$	0.5	3	1	2	6	10	8	4
τ/min	30	1	50	8	4	20	20	4
$(-r_A) = (c_{A0} - c_A)/\tau$ 单位: $\text{mmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$	0.05	2	0.1	0.5	1.25	0.2	0.4	5
$\frac{1}{(-r_A)}$ 单位: $\text{m}^3 \cdot \text{min} \cdot \text{mmol}^{-1}$	20	0.5	10	2	8	5	2.5	0.2

由表 3.2 可见，反应速率并不随浓度增加而单调增加，将 $\frac{1}{(-r_A)}$ 对 c_A 作图得如图 3.7(a),(b),(c) 中所示的 U 形曲线，在反应器设计中应考虑该反应过程可能具有自催化反应的特征。

方案 1 由 $\frac{1}{(-r_A)} - c_A$ 的曲线可知在废水初始浓度 $10 \text{ mmol}/\text{m}^3$ 时，反应速率较低，采用循环操作降低反应器进口浓度可能有利。由图 3.7(a) 还可看出，反应器进口浓度应在 $4 \sim 10 \text{ mmol}/\text{m}^3$ 之间，相当于循环比在 $2 \sim 0$ 之间。在此范围内确定循环比时应考虑：(1) 增加循环比，降低反应器进口浓度可减少达到要求的出口转化率所需的停留时间；(2) 增加循环比将导致通过反应器的体积流量增加，即当停留时间相同时，反应器体积将增加。综合这两方面的因素，确定反应器进口浓度：

$$c_{Ain} = 6.6 \text{ mmol}/\text{m}^3$$

此进口浓度对应的循环比为：

$$R = \frac{10 - 6.6}{6.6 - 1} = 0.607$$

在进口浓度 $c_{Ain} = 6.6 \text{ mmol}/\text{m}^3$ 时，使出口浓度降至 $1 \text{ mmol}/\text{m}^3$ 所需的停留时间可通过图解积分确定，由图 3.7(a) 可知：

$$\tau = - \int_{c_{Ain}}^{c_{Aout}} \frac{dc_A}{(-r_A)} = \frac{1}{(-\bar{r}_A)} (c_{Ain} - c_{Aout}) = 1.2 \times (6.6 - 1.0) = 6.72 \text{ min}$$

反应器总进料流量为：

$$q_V = (1 + R) q_{V0} = (1 + 0.607) \times 0.1 = 0.1607 \text{ m}^3/\text{min}$$

所需反应器体积为：

$$V_{RP} = q_V \tau = 0.1607 \times 6.72 = 1.08 \text{ m}^3$$

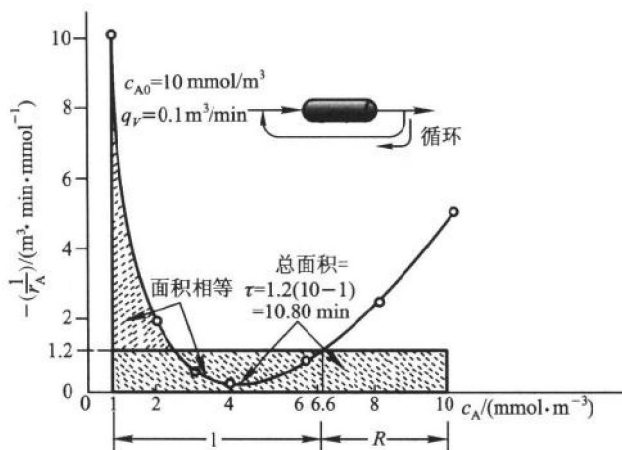


图 3.7(a) 循环活塞流反应器

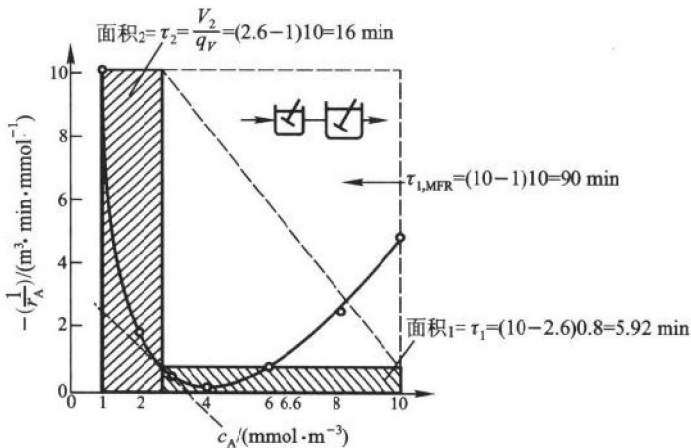


图 3.7(b) 单个和两釜串联连续搅拌釜式反应器

方案 2 单个全混流反应器达到要求转化率所需停留时间为：

$$\tau_{1 \text{ MFR}} = \frac{c_{A0} - c_{Aout}}{(-r_A)} = (10 - 1) \times 10 = 90 \text{ min}$$

所以所需反应器体积为：

$$V_{RM1} = q_{V0} \tau = 0.1 \times 90 = 9 \text{ m}^3$$

当两个全混流反应器串联操作时，要使反应器的总体积最小，即要寻找一适宜的
第一反应器的出口浓度，使图 3.7(b) 中两阴影矩形面积之和为最小。由图解法求得
第一反应器的出口浓度应为 $c_{A1} = 2.6 \text{ mmol/m}^3$ 。于是，可求得两反应器的停留时间
分别为

$$\tau_1 = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{(-r_A)} = (10 - 2.6) \times 0.8 = 5.92 \text{ min}$$

$$\tau_2 = \frac{c_{A1} - c_{Aout}}{(-r_A)} = (2.6 - 1) \times 10 = 16 \text{ min}$$

因此，所需反应器体积为

$$V_{RM2} = q_{V0}(\tau_1 + \tau_2) = 0.1 \times (5.92 + 16) = 2.192 \text{ m}^3$$

方案 3 当全混流反应器和活塞流反应器串联操作时，为使反应器总体积最小，
显然全混流反应器应在反应速率最高的浓度条件下操作，即全混流反应器的出口浓
度应为 $c_{A1} = 4 \text{ mmol/m}^3$ 。于是全混流反应器的停留时间为：

$$\tau_1 = \frac{c_{A0} - c_{A1}}{(-r_A)} = (10 - 4) \times 0.2 = 1.2 \text{ min}$$

活塞流反应器的停留时间由图解积分求得，为 $\tau_2 = 5.8 \text{ min}$ 。因此，反应器总体积为

$$V_{RMP} = q_{V0}(\tau_1 + \tau_2) = 0.1 \times (1.2 + 5.8) = 0.7 \text{ m}^3$$

由上述计算结果可见，不同方案所需反应器体积相差 10 倍以上。

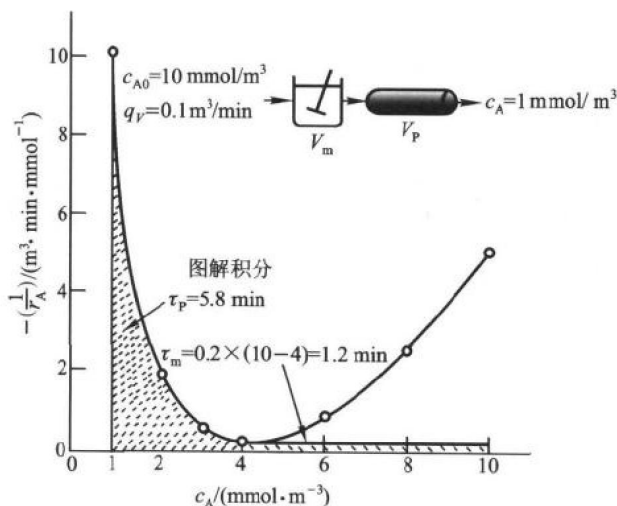


图 3.7(c) 全混流反应器串联活塞流反应器

第三节 非理想连续流动反应器

实际反应器的返混程度介于零和无穷大这两种极限状况之间。当其返混程度接近某一理想流动状态时，可用该理想流动状态的反应器模型近似计算反应器的性能。但当返混程度与理想流动状态偏离较大，或对计算精度要求较高时，就需考虑采用非理想连续流动反应器模型，以准确预测返混对反应结果的影响。分散模型和多级全混釜串联模型是两种常用的非理想连续流动反应器模型，下面分别进行讨论。

一、分散模型

分散模型适用于描述返混程度较小的非理想流动，它通过在活塞流上叠加一有效传递来考虑由分子扩散、湍流和不均匀的速率分布等引起的轴向返混。有效传递的通量用类似 Fick 扩散定律和 Fourier 热传导定律的方式描述，传递通量与浓度梯度或温度梯度的比例常数分别称为轴向有效扩散系数 D_{ea} 和轴向有效导热系数 λ_{ea} 。

定态条件下分散模型的物料衡算方程为

$$D_{ea} \frac{d^2 c_A}{dz^2} - u \frac{dc_A}{dz} - kc_A^n = 0 \quad (3.2)$$

能量衡算方程为

$$\lambda_{ea} \frac{d^2 T}{dz^2} - u\rho c_p \frac{dT}{dz} + (-\Delta H)kc_A^n + \frac{4U}{d_t}(T_c - T) = 0 \quad (3.3)$$

上述方程的边值条件为

$$\begin{aligned} z=0 \text{ 处} \quad u(c_{A0} - c_A) &= -D_{ea} \frac{dc_A}{dz} \\ u\rho c_p(T_0 - T) &= -\lambda_{ea} \frac{dT}{dz} \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$z=L \text{ 处} \quad \frac{dc_A}{dz} = \frac{dT}{dz} = 0$$

方程 (3.2) 和 (3.3) 也可写成量纲为一的形式：

$$\frac{1}{Pe_m} \frac{d^2 x_A}{d\xi^2} - \frac{dx_A}{d\xi} + Da_1 \exp \left[\epsilon \left(1 - \frac{1}{\theta} \right) \right] (1 - x_A)^n = 0 \quad (3.5)$$

$$\frac{1}{Pe_h} \frac{d^2\theta}{d\xi^2} - \frac{d\theta}{d\xi} + \beta Da_1 \exp \left[\epsilon \left(1 - \frac{1}{\theta} \right) \right] (1 - x_A)^n + N(\theta_c - \theta) = 0 \quad (3.6)$$

其边值条件为：

$$\begin{aligned} \xi = 0 \text{ 处} \quad x_A - \frac{1}{Pe_m} \frac{dx_A}{d\xi} &= 0 \\ (1 - \theta) + \frac{1}{Pe_h} \frac{d\theta}{d\xi} &= 0 \\ \xi = 1 \text{ 处} \quad \frac{dx_A}{d\xi} = \frac{d\theta}{d\xi} &= 0 \end{aligned} \quad (3.7)$$

上述各式中, $Pe_m = \frac{uL}{D_{ea}}$ 称为传质 Péclet 数, 其物理意义是轴向对流传质

与轴向分散传质的相对大小, 可将它改写为 $Pe_m = \frac{\left(\frac{L^2}{D_{ea}}\right)}{\left(\frac{L}{u}\right)} = \frac{t_D}{\tau}$, 为轴向分

散时间 t_D 和平均停留时间 τ 的比值。 $Pe_h = \frac{u\rho c_p L}{\lambda_{ea}}$ 称为传热 Péclet 数, 其物理意义是轴向对流传热与轴向有效导热的相对大小。

分散模型的求解属常微分方程的两点边值问题, 一般需采用数值解法, 这将在第五章中讲述。当反应器为等温时, 对一级反应, 方程 3.5) 可求得解析解:

$$1 - x_A = \frac{4a \exp\left(\frac{Pe_m}{2}\right)}{(1+a)^2 \exp\left(\frac{aPe_m}{2}\right) - (1-a^2) \exp\left(-\frac{aPe_m}{2}\right)} \quad (3.8)$$

式中:

$$a = \sqrt{1 + \frac{4Da}{Pe_m}}$$

以 Pe_m 为参数, 对式 3.8) 进行标绘可得图 3.8 所示的曲线族。可见, 随着 Pe_m 的减小, 即轴向有效扩散系数 D_{ea} 的增大, 转化率 x_A 逐渐减小。 $Pe_m = 0$ ($D_{ea} = \infty$) 相当于全混流反应器, $Pe_m = \infty$ ($D_{ea} = 0$) 相当于平推流反应器^[5]。

轴向返混项的引入使分散模型的基本方程具有和活塞流模型基本方程完全不同的特征, 即在一定操作条件下反应器可能存在一个以上的定态^[6]。图 3.9 为进行放热反应时, 反应器进口温度 T_0 和出口温度 $T(L)$

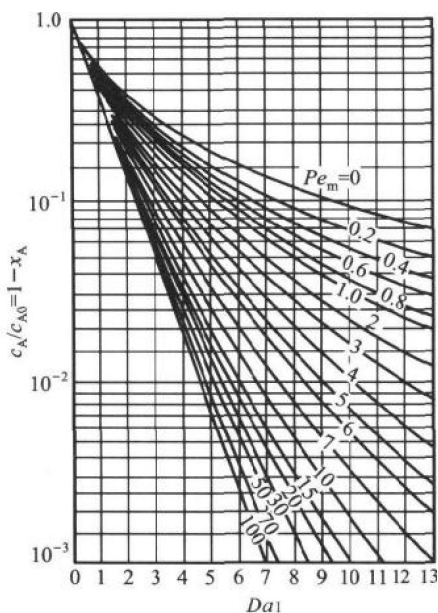
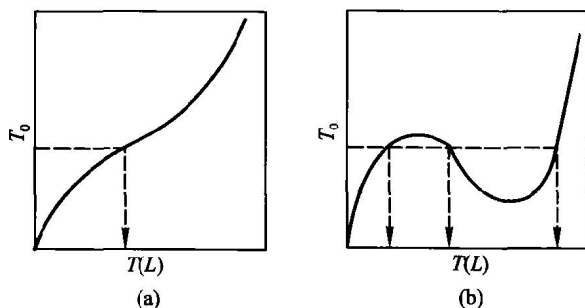


图 3.8 分散模型等温一级反应计算线图

之间的关系。图 3.9 (a) 表示只有一个定态的情况，即对一定的进口温度，出口温度是惟一的。图 3.9 (b) 表示存在三个定态的情况，即对一定的进口温度，出口温度可能有三个值。这也是一种多态现象，说明在一定的操作条件下，反应器中可能存在三种不同的浓度分布和温度分布。图 3.9 (b) 中左、右两侧的出口温度对应的定态是稳定的，而中间的出口温度对应的定态是不稳定的。和全混流反应器一样，反应器实际上处于哪个定态取决于反应器的初始状态。

图 3.9 管式反应器进口温度 T_0 和出口温度 $T(L)$ 的关系

二、多级全混釜串联模型

1. 模型方程

多级全混釜串联模型是以细胞池的概念为基础的，它把反应器中的返混看成与 N_s 个等容的全混流反应器串联而级间无返混时所具有的返混程度等效，如图 3.10 所示。当然，这里串联反应器的级数 N_s 是虚拟的，为本模型的参数。这种模型适合描述返混程度较大的非理想流动反应器。

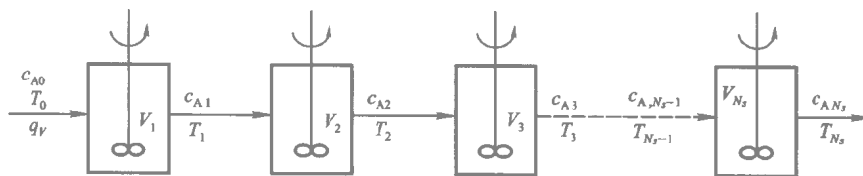


图 3.10 多级全混釜串联模型

当采用多级全混釜串联模型进行反应器计算时，可对每一级全混釜写出如下物料衡算和能量衡算方程

$$q_V(c_{A,i-1} - c_{Ai}) - \frac{V_R}{N_s} k(T) c_{Ai}^n = 0 \quad (i=1, 2, \dots, N_s) \quad (3.9)$$

$$q_V \rho c_p (T_{i-1} - T_i) + (-\Delta H) \left(\frac{V_R}{N_s} \right) k(T) c_{Ai}^n + U \left(\frac{A_R}{N_s} \right) (T_{ci} - T_i) = 0$$

$$(i=1, 2, \dots, N_s) \quad (3.10)$$

式中，下标 i 表示全混釜的级号。上述方程亦可写成量纲为一的形式

$$(1 - f_i) = \frac{Da_1}{N_s} \exp \left[\epsilon \left(1 - \frac{1}{\theta_i} \right) \right] f_i^n \quad (i=1, 2, \dots, N_s) \quad (3.11)$$

$$-(1 - \theta_i) = \beta \frac{Da_1}{N_s} \exp \left[\epsilon \left(1 - \frac{1}{\theta_i} \right) \right] f_i^n + \frac{N}{N_s} (\theta_{ci} - \theta_i)$$

$$(i=1, 2, \dots, N_s) \quad (3.12)$$

多级全混釜串联模型的计算即联立求解上述 $2N_s$ 个代数方程。就一般情况而言，迭代计算是不可避免的，这将在下面讲述。但对一级反应，当反应器为等温，且物料在反应过程中密度恒定时，由第 i 釜的物料衡算可得：

$$\tau_i = \frac{c_{A,i-1} - c_{Ai}}{k c_{Ai}} \quad (3.13)$$

已知 $i-1$ 级的出口浓度后, 利用上式可根据规定的 i 级出口浓度 c_{Ai} 计算该级的平均停留时间 τ_i 或根据 i 级的平均停留时间计算该级的出口浓度 c_{Ai} 。利用式 (3.13) 可得:

$$c_{AN_s} = \frac{c_{A0}}{\left(1 + \frac{k\tau}{N_s}\right)^{N_s}} \quad (3.14)$$

2. 模型方程的求解 (代数方程模型的求解)

就一般情形而言, 多级全混釜串联模型的求解将涉及非线性代数方程组的求解。

对于非线性代数方程组, 除少数特殊情况外, 通常很难期望能用解析法求得精确解, 而必须通过一定的迭代过程, 通过逐次逼近求得满足一定精度要求的近似解。

最简单的迭代方法是直接迭代。当采用直接迭代法求解下列非线性代数方程组时:

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ &\dots \dots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \end{aligned} \quad (3.15)$$

系将上述方程组改写成如下形式:

$$\begin{aligned} x_1 &= g_1(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ x_2 &= g_2(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ &\dots \dots \\ x_n &= g_n(x_1, x_2, \dots, x_n) \end{aligned} \quad (3.16)$$

则可由迭代变量 x_1, x_2, \dots, x_n 的上一次设定值直接计算迭代变量的新值:

$$x_j^{k+1} = g_j(x_1^k, x_2^k, \dots, x_n^k) \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (3.17)$$

式中 上标 k 为迭代次数。

在每进行一次迭代计算后, 均应判别是否已满足预先规定的精度要求, 是否可以停止迭代。常用的停止迭代的判据有两种。

(1) 各方程的残差

$$e_j^k = f_j(x_1^k, x_2^k, \dots, x_n^k) \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (3.18)$$

(2) 相邻两次迭代中各迭代变量的差值

$$r_j^k = x_j^{k+1} - x_j^k \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (3.19)$$

一般说来, 虽然相邻两次迭代中迭代变量的差值趋于零时, 可认为迭代变量的值已接近解; 但在慢收敛时可能发生迭代变量的相邻两次差很小, 而实际精度还很差的情况, 当采用迭代变量的相邻两次差作为停止迭代的判据时, 应注意防止出现这种假收敛。

无论方程的残差, 还是迭代变量的相邻两次差都是一个向量。为了比较收敛时所达到的精度, 必须用一个非负的实数与它对应, 此非负实数称为范数。常用的向量范数有两种:

$$(1) \quad \|\alpha\| = \sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \dots + \alpha_n^2}, \text{ 即欧氏范数。}$$

$$(2) \quad \|\alpha\| = \max |\alpha_j|$$

以上两式中的 α_j 为向量 α 的各分量。

在进行迭代计算时, 须事先选定一种范数, 并确定收敛精度 ε 。当各方程的残差或迭代变量相邻两次差的范数小于 ε 时, 即停止迭代计算。

直接迭代虽然简单, 但收敛速度往往很慢, 即要经过很多次迭代计算才能得到有足够精度的近似解。为了提高计算效率, 已提出了多种加速迭代的方法, 其中最重要的是: Newton - Raphson 法, 及对这种方法进行改进的各种拟 Newton 法。

Newton - Raphson 法是一种联立线性化方法。用此法求解非线性方程组式 3.15 时 将该方程组在 $x_1^k, x_2^k, \dots, x_n^k$ 处作一阶台劳展开, 并令各方程的残差等于零, 得:

$$f_j^{k+1} = f_j^k + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_j}{\partial x_i} \right)^k \times (x_i^{k+1} - x_i^k) = 0 \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (3.20)$$

上式可用矩阵形式写成:

$$\begin{pmatrix} f_1^{k+1} \\ f_2^{k+1} \\ \vdots \\ f_n^{k+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_1^k \\ f_2^k \\ \vdots \\ f_n^k \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1^{k+1} - x_1^k \\ x_2^{k+1} - x_2^k \\ \vdots \\ x_n^{k+1} - x_n^k \end{pmatrix} = 0$$

(3.21)

或简写作:

$$\mathbf{F}^{k+1} = \mathbf{F}^k + \mathbf{J}^k (\mathbf{X}^{k+1} - \mathbf{X}^k) = 0 \quad (3.22)$$

即：

$$\mathbf{J}^k \Delta \mathbf{X}^k = -\mathbf{F}^k \quad (3.23)$$

式中, 矩阵 \mathbf{J} 称为 Jacobian 矩阵。在进行第 $k+1$ 次迭代时, 式 (3.22) 中的 \mathbf{F}^k 、 \mathbf{J}^k 、 \mathbf{X}^k 均为已知, 因此式 (3.22) 为 \mathbf{X}^{k+1} 的线性方程组, 可用高斯消去法求解, 于是可得 Newton-Raphson 法的迭代公式:

$$\mathbf{X}^{k+1} = \mathbf{X}^k - (\mathbf{J}^k)^{-1} \mathbf{F}^k \quad (3.24)$$

迭代收敛的判据和前述直接迭代法相同。

当能提供合适的迭代变量初值时, Newton-Raphson 法的收敛速度明显高于直接迭代法。此法的主要缺点是当不能提供足够好的迭代变量初值时, 会导致发散, 即随着迭代的进行, 迭代变量的值不是逐步向解靠近, 而是离解越来越远, 或始终在解的周围振荡。此外, 当方程维数较高时 Jacobian 矩阵的计算及求逆均要耗费大量机时。为此已提出了各种修正方法如 Broyden 的拟 Newton 法^[7]和 Marquadt 法^[8]。

例 3-2 某流化床催化裂化反应器的操作参数如下所列:

剂油比 $p = 1$;

进料流量 $q_{Vw} = 50 \text{ t/h}$;

反应器中的催化剂存量 $m_{\text{cat}} = 1 \text{ t}$;

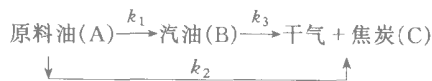
重时空速 $S_{wh} = 50 \text{ h}^{-1}$;

催化剂平均载流时间 $t_c = 0.02 \text{ h}$;

反应温度 $T = 753 \text{ K}$;

反应压力 (绝压) $p = 0.2 \text{ MPa}$,

反应动力学模型采用 Wojciechowski 等^[9]提出的三集总模型



各组分的反应速率可用以下方程计算

$$\text{原料油 } r_A = - \left(k_1 + k_2 \right) \left(\frac{1}{1 + G t_c} \right)^N \rho_g \rho_B a_A \left(\frac{a_A}{a_{A0}} \right)^W$$

$$\text{汽油 } r_B = \left(\frac{1}{1 + G t_c} \right)^N \rho_g \rho_B \left[\nu_1 k_1 a_A \left(\frac{a_A}{a_{A0}} \right)^W - k_3 a_B \right]$$

$$\text{干气 + 焦炭 } r_C = \left(\frac{1}{1 + G t_c} \right)^N \rho_g \rho_B \left[\nu_2 k_2 a_A \left(\frac{a_A}{a_{A0}} \right)^W + k_3 a_B \right]$$

上述方程中, G 为失活速率常数, h^{-1} , N 为失活指数, k_1, k_2, k_3 为反应速率常数, $\text{cm}^3/(\text{g cat} \cdot \text{h})$, ρ_g 为油气密度 g/cm^3 , ρ_B 为床层密度 g/cm^3 , a_A, a_B, a_C 为组分浓度, mol/g , W 为裂解难度指数。在上述反应条件下, 各动力学参数的数值如下:

$$k_1 = 284.36 \text{ cm}^3/(\text{g cat} \cdot \text{h})$$

$$k_2 = 123.83 \text{ cm}^3/(\text{g cat} \cdot \text{h})$$

$$k_3 = 0.0677 \text{ cm}^3/(\text{g cat} \cdot \text{h})$$

$$G = 0.30 \text{ h}^{-1}$$

$$N = 31$$

$$W = 3.08$$

假设反应器中油气的返混程度与三级串联的理想混合反应器相当，催化剂的平均活性可用其平均停留时间计算，试计算该反应器的原料油转化率及汽油、干气和焦炭产率（根据经验数据，干气和焦炭产率之比为 3:1）。

已知原料油平均相对分子质量 $\bar{M}_{rA} = 400$ ，汽油平均相对分子质量 $\bar{M}_{rB} = 100$ ，干气和焦炭平均相对分子质量 $M_{rC} = 40$ 。

解：催化裂化是一体积有显著变化的反应过程，因此，在建立反应器的物料衡算方程时，进料流量以质量计算较为方便。对第一级理想混合反应器，组分 A 和 B 的物料衡算方程分别为：

$$q_m(a_{A1} - a_{A0}) = -V_R(-r_A) = -V_R(k_1 + k_2) \left(\frac{1}{1 + Gt_c} \right)^N \rho_g \rho_B a_A \left(\frac{a_A}{a_{A0}} \right)^W$$

$$q_m(a_{B1} - a_{B0}) = V_R r_B = V_R \left(\frac{1}{1 + Gt_c} \right)^N \rho_g \rho_B \left[\nu_1 k_1 a_A \left(\frac{a_A}{a_{A0}} \right)^W - k_3 a_B \right]$$

组分 C 的浓度可根据总物料衡算计算。

设反应条件下油气为理想气体，则有：

$$\rho_g = \frac{p\bar{M}_r}{RT}$$

又根据本题所采用的组分浓度的定义，可由下式计算气相反应混合物的相对平均分子质量：

$$\bar{M}_r = \frac{1}{a_A + a_B + 0.75a_C}$$

再利用

$$S_{wh} = \frac{q_m}{\rho_B V_R}$$

可将上述物料衡算方程改写为：

$$a_{A0} - (k_1 + k_2) \left(\frac{1}{1 + Gt_c} \right)^N \frac{p a_A}{RT(a_A + a_B + 0.75a_C) S_{wh}} \left(\frac{a_A}{a_{A0}} \right)^W - a_{A1} = 0$$

$$a_{B0} + \left(\frac{1}{1 + Gt_c} \right)^N \frac{p}{RT(a_A + a_B + 0.75a_C) S_{wh}} \left[\nu_1 k_1 a_A \left(\frac{a_A}{a_{A0}} \right)^W - k_3 a_B \right] - a_{B1} = 0$$

其中 a_C 可由下式计算：

$$a_C = \frac{1 - a_A \bar{M}_{rA} - a_B \bar{M}_{rB}}{\bar{M}_{rC}}$$

上述两物料衡算方程为一组非线性代数方程，需通过迭代求解。当采用 Newton - Raphson 法求解时，若设定平均分子量为 \bar{M}_r ，则方程的各项均为幂函数，可以用解析法求导。为此可将整个迭代过程分为两层，外层迭代变量为 M ，采用直接迭代法，内层迭代变量为 $a_A、a_B$ 采用 Newton - Raphson 法。迭代过程如表 3.3 所示。

表 3.3 例 3.2 的迭代收敛过程

级数	外 层 迭 代		内 层 迭 代		
	迭代次数	\bar{M}_r	迭代次数	浓度/ $10^3 \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	
				A	B
第 1 级	1	133.3	1	2.500	0.000
			2	1.216	3.906
	2	129.8	3	1.216	3.590
			4	1.222	3.557
第 2 级	1	129.8	1	1.222	3.557
			2	0.966	3.885
			3	0.890	4.810
			4	0.882	4.519
	2	110.1	5	0.882	4.500
			6	0.904	4.374
			7	0.904	4.447
第 3 级	1	111.3	1	0.904	4.447
			2	0.822	4.588
			3	0.757	5.000
	2	104.6	4	0.757	4.874
	3	104.3	5	0.757	4.848

原料油的转化率：

$$x_A = \frac{2.5 \times 10^{-3} - 0.757 \times 10^{-3}}{2.5 \times 10^{-3}} = 69.72\%$$

汽油的产率：

$$Y_B = 4.848 \times 10^{-3} \times 100 = 48.48\%$$

C 集总（干气 + 焦炭）的产率：

$$Y_C = 69.72\% - 48.48\% = 21.24\%$$

其中，干气产率为：

$$Y_{gas} = 21.24\% \times 0.75 = 15.93\%$$

焦炭产率为：

$$Y_{\text{crkp}} = 21.24\% \times 0.25 = 5.31\%$$

由上所述可知，当用分散模型或多级全混釜串联模型计算反应器时，均需假设返混量（以 P_{em} 、 P_{eh} 或 N_s 表示）为已知。反应器放大会引起流型变化，使返混量发生变化。确定工业反应器的返混量，虽然不是不可能，但往往会面临种种困难。因此，一个更实用的观点是，应该根据反应的特征，规划合理的反应器构型，以增加或减少返混量，使之适应过程的需要。

第四节 物系聚集状态对化学反应的影响

前两节有关返混对化学反应的影响的讨论，是以物系处于微观均匀状态为前提的。本节将讨论反应物系的聚集状态，即其微观均一程度对反应结果的影响。

一、反应物系的混合状态

反应器中物料的混合程度通常可用调匀度来度量，调匀度的定义为：

$$I = \frac{c_A}{\bar{c}_A} \quad (\text{当 } c_A \leq \bar{c}_A) \quad (3.25)$$

或

$$I = \frac{1 - c_A}{\bar{c}_A} \quad (\text{当 } c_A > \bar{c}_A) \quad (3.26)$$

式中 \bar{c}_A 为以摩尔分数或质量分数表示的组分 A 在反应器中的平均浓度而 c_A 则为组分 A 在所取样品中的浓度。 $I = 1$ 表示混合均匀， $I = 0$ 表示未发生任何混合。

显而易见，即使对集中参数系统，调匀度的数值亦可能因所取样品数量的不同而不同，取样规模较大时，调匀度有可能偏高，取样规模较小时，调匀度有可能偏低。特别对非均相系统，例如油和水的混合，在充分搅拌条件下，如取样规模较大，调匀度可能达到 1 而取样规模较小时取得的样品可能全部为水或油，调匀度为零。只有当物系组成达到分子尺度的均匀时，调匀度的数值才不随取样规模的变化而变化，这时称物系已达到微观均匀。而物系的组成如果仅仅在取样规模较大时才是均匀的，我们就称该物系是宏观均匀的。不同的过程对混合尺度的要求也是不同的。在炼油厂的大型油罐中调配油料时，只要达到宏观均匀即可；而在两流体进行快速反应时，往往要求通过快速混合达到微观均匀。

根据混合发生的尺度，反应器中的混合现象被分为微观混合和宏观混合。微观混合指小尺度的湍流脉动将流体破碎成微团，微团间的碰撞、合并和再分散，以及通过分子扩散使反应物系达到分子尺度均匀的过程。宏观混合则指大尺度（如设备尺度）的混合现象，如搅拌釜式反应器中，由于机械搅拌作用，反应物流发生设备尺度的环流，使物料在设备尺度上得到混合。

具有相同宏观混合状态的反应器，其微观混合状态可以完全不同。例如，对达到宏观均匀的全混流反应器，可以有如图 3.11 所示的三种不同的微观混合状态：(a) 微观完全离析；(b) 微观完全混合；(c) 微观部分混合。(a) 和 (b) 是两种极端状况，(c) 则是介于各种不同程度的微观混合。

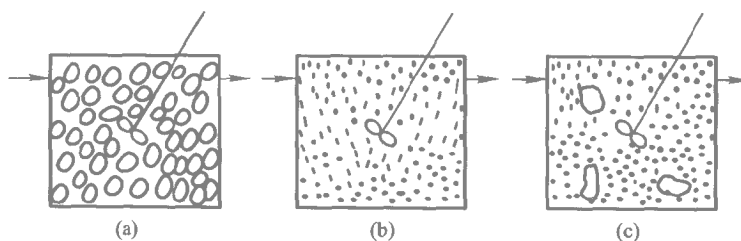


图 3.11 全混釜中可能的微观混合状态

反应物系的微观混合机理和可能达到的聚集状态随物系相态的不同会有很大的差异。

存在固相反应物的反应体系，例如进行固相加工过程的流化床反应器，固相反应物的聚集状态为微观完全离析。虽然，固体颗粒的剧烈运动可以使它们达到充分的宏观混合，即在反应器内任何部位取出足够数量的固体颗粒，其平均反应程度将是均一的。但是，当考察的尺度缩小到单个颗粒时，则会发现它们的反应程度各不相同。这是由于固体颗粒具有不可凝并的特点，在不同颗粒之间不会发生任何混合。

气相和互溶液相反应体系可通过混合达到微观均匀，这类体系的聚集状态为微观完全混合。达到微观均匀的过程通常可分为两步：第一步系借助主体流动和湍流脉动将流体分散成不同尺度的微团，这两者出于不同机理，但却是同时进行的；第二步是这些微团间的碰撞、凝并和分裂以及微团内的分子扩散。当然，只要经历的时间足够长，这类物系仅仅依靠分子扩散也能达到分子尺度的均匀，主体流动和湍流脉动的作用是使达到微观均匀所需的时间大大缩短。但由湍流理论可知，剧烈的湍动也

只能将流体破碎成 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 的微团，要达到分子尺度的均匀，分子扩散是必不可少的。

对两种不互溶的流体，例如在气 - 液相反应或液 - 液相反应系统中，宏观流动和湍流脉动将使一相破碎成液滴（或气泡）分散在另一相中，前者称为分散相，后者称为连续相。连续相的组成可借助主体流动、湍流脉动和分子扩散而达到微观均一。作为分散相的液滴（或气泡），一方面被连续相挟带而发生宏观混合，在搅拌剧烈时，可以达到宏观均匀，例如在通气搅拌釜中的气泡；另一方面则通过不同液滴（或气泡）之间的碰撞、合并和再分裂而发生微观混合，微观混合的程度则取决于碰撞、合并和再分裂的频率。

由上所述可知，反应物系的微观混合状态存在两个极限：一是各微团间发生充分的混合而达到分子尺度的均匀，如两种互溶流体之间的混合；一是各微团间完全不发生混合，如固体反应物间。在气 - 液和液 - 液相反应过程中发生的滴（泡）际混合则介于这两种极限情况之间。

二、聚集状态对简单反应转化率的影响

可用图 3.12 所示的简单例子来说明微观混合对反应速率的影响。设在反应器中有体积相同而停留时间不同的两个流体微团，反应物浓度

c_A 分别为 5 和 1。如果这两个微团不发生碰撞、凝并和分裂，即完全没有发生微观混合，当反应为一级时，平均反应

速率为 $r_A = \frac{5k + k}{2} = 3k$ ；当反应为二级

时，平均反应速率为 $r_A = \frac{k \times 5^2 + k \times 1^2}{2}$

$= 13k$ 。如果这两个微团在瞬间完成了碰撞、凝并和分裂，新产生的两个微团浓度均匀，即达到了微观完全混合。对

一级反应，平均反应速率为 $r_A = \frac{3k + 3k}{2} = 3k$ ；而对二级反应，平均反应

速率为 $r_A = \frac{k \times 3^2 + k \times 3^2}{2} = 9k$ 。可见，对一级反应，微观混合对平均反应速率没有影响，但对二级反应，微观混合将使平均反应速率降低。由此可以推论：当反应级数 $n > 1$ 时，微观混合使平均反应速率降低，当反应级数 $n = 1$ 时，微观混合对平均反应速率无影响，当反应级数 $n < 1$ 时，微

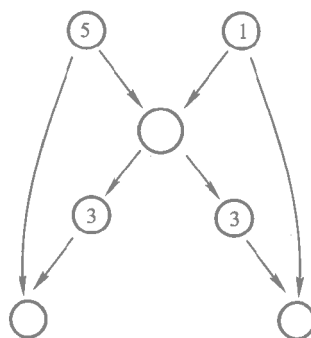


图 3.12 微观混合对反应速率的影响示意

观混合使平均反应速率增大。对零级反应，虽然反应速率与组分浓度无关，但因为微观混合可以使反应物已耗尽的微团重新投入反应，所以微观混合也将使平均反应速率增大。

现将考察的范围扩大到整个反应器。在连续流动反应器中，当物料的聚集状态处于微观完全混合和完全离析这两种极限状态时，反应器的计算需采用不同的方法。对微观完全混合的物系，在进行物料衡算时可以整个反应器（如全混流反应器）或反应器的某一微元体（如活塞流反应器）为考察对象，其中物料的浓度可以认为是均一的；第二章关于均相反应器的分析以此为基础，即是在微观完全混合的假设下进行的。但对微观完全离析或部分离析的反应体系，这种方法不再适用。对完全离析，一反应器微元体内不同物料微团的浓度可各不相同，且毫不相干。对这类体系，必须把每一个物料微团看成一个微型的间歇反应器，这些间歇反应器经过一定停留时间后自反应器出口离开，反应器出口反应物的浓度为这些间歇反应器离开反应器时浓度的加权平均值，可表示为

$$\left[\begin{array}{c} \text{出口流中} \\ \text{反应物的} \\ \text{平均浓度} \end{array} \right] = \sum \left[\begin{array}{c} \text{停留时间介于 } t \\ \text{和 } t + dt \text{ 的微团} \\ \text{的反应物浓度} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{出口流中停留时间} \\ \text{介于 } t \text{ 和 } t + dt \text{ 的} \\ \text{微团所占的分数} \end{array} \right] \quad (3.27)$$

等号右端的加和包括出口流中的全部流体微团，于是

$$\bar{c}_A = \int_0^{\infty} c_A(t) E(t) dt \quad (3.28)$$

式中每一微团的浓度 $c_A(t)$ 取决于该微团自进入反应器到离开反应器所停留的时间 t ，其关系由下式给出：

$$-\frac{dc_A(t)}{dt} = -r_A[c_A(t)] \quad (3.29)$$

其初始条件为：

$$c_A(0) = c_{A0}$$

对进行一级反应的全混流反应器，当其聚集状态为微观完全混合时，如第二章所述，由整个反应器的物料衡算可得：

$$c_A = \frac{c_{A0}}{1 + k\tau}$$

式中 τ 为反应器的平均停留时间。

当其聚集状态为微观完全离析时，首先根据间歇反应器的物料衡算方程计算停留时间为 t 的微团的出口浓度

$$c_A = c_{A0} e^{-kt}$$

而全混流反应器的停留时间分布密度函数为：

$$E(t) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.30)$$

将上述二式代入式 (3.28) 得：

$$\bar{c}_A = \int_0^{\infty} \frac{c_{A0}}{\tau} e^{-\left(k + \frac{1}{\tau}\right)t} dt = \frac{c_{A0}}{1 + k\tau} \quad (3.31)$$

可见，对一级反应，微观混合程度对全混流反应器出口剩余浓度没有影响，与前面的简单例子分析所得的结论一致。

但是，对二级反应，当物系聚集状态为微观完全混合时，全混流反应器的物料衡算方程为：

$$q_V(c_{A0} - c_A) = V_R k c_A^2$$

反应器出口反应物的剩余浓度为：

$$c_A = \frac{1}{2k\tau} (\sqrt{1 + 4k\tau c_{A0}} - 1) \quad (3.32)$$

当物系聚集状态为微观完全离析时，利用间歇反应器的物料衡算方程计算停留时间为 t 的微团的出口浓度，得：

$$c_A = \frac{c_{A0}}{1 + ktc_{A0}}$$

将此式和全混流反应器的停留时间分布密度函数代入式 (3.28) 得：

$$\bar{c}_A = \frac{c_{A0}}{\tau} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{1 + ktc_{A0}} dt \quad (3.33)$$

令 $\beta = \frac{1}{k\tau c_{A0}}$ ，则上式可化为：

$$\begin{aligned} \bar{c}_A &= \beta c_{A0} e^{\beta} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\left(\beta + \frac{t}{\tau}\right)}}{\beta + \frac{t}{\tau}} d\left(\beta + \frac{t}{\tau}\right) \\ &= \beta c_{A0} e^{\beta} E_1(\beta) \end{aligned} \quad (3.34)$$

表 3.4 指数积分表

$$E_1(x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-y}}{y} dy = -0.57721 - \ln x + x - \frac{x^2}{2 \cdot 2!} + \frac{x^3}{3 \cdot 3!} - \dots$$

x	$E_1(x)$	x	$E_1(x)$	x	$E_1(x)$
0	∞	0.2	1.2227	2.0	0.048 90
0.01	4.0379	0.3	0.9057	2.5	0.024 91
0.02	3.3547	0.5	0.5598	3.0	0.013 05
0.05	2.4679	1.0	0.2194	5.0	0.001 15
0.1	1.8229	1.4	0.1126	7.0	0.000 12

当 $x \geq 10$ $E_1(x) = e^{-x} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} + \frac{2!}{x^3} - \frac{3!}{x^4} + \dots \right)$

式中, $E_1(\beta)$ 称为指数积分, 其定义为 $E_1(\beta) = \int_{\beta}^{\infty} \frac{e^{-y}}{y} dy$, 其值仅由 β 决定, 可由表 3.4 查得。

将 β 值代回式 (3.34) 得到微观完全离析时全混流反应器中进行二级反应时的出口浓度:

$$\bar{c}_A = \frac{1}{k\tau} E_1 \left(\frac{1}{k\tau c_{A0}} \right) \quad (3.35)$$

和式 (3.32) 相比, 二者显然是不同的。

由此, 我们可以得到一个重要的结论: 对于一级反应 (线性系统), 微观混合程度对转化率没有影响; 但是对于二级反应 (非线性系统), 微观混合程度的差异将会导致转化率的差异。也就是说, 对线性 (一级) 反应系统, 全混流反应器的转化率仅仅取决于物料在反应器中的停留时间, 而与它们逗留期间的经历无关; 而对非线性反应系统, 转化率不仅和物料在反应器中停留了多长时间有关, 还和它们在逗留期间 “遇到了什么” 有关。停留时间分布仅仅涉及在反应器中停留时间不同的物料所占的分数, 这属于宏观混合的范畴, 它不能提供任何有关物料在反应器中 “遇到了什么” 的信息。而对某种给定的宏观混合状态, 微观混合的两种极端状态——完全离析和微观完全混合都是有可能的。因此, 对非一级反应系统, 要全面描述反应器的性能, 光知道宏观混合状态是不够的。

Kramers 和 Westerterp^[10] 计算了全混流反应器中进行各种不同级数的反应时微观混合处于两种极端情况下的转化率, 其结果如图 3.13 所示。图中纵坐标为转化率, 横坐标为量纲为一反应时间 (平均停留时间和特征反应时间之比), 由图可见, 对二级反应微观离析状态的转化率高于

微观全混，对 0.5 级反应微观全混状态的转化率高于微观离析，但转化率最大差别只有 10% 左右。

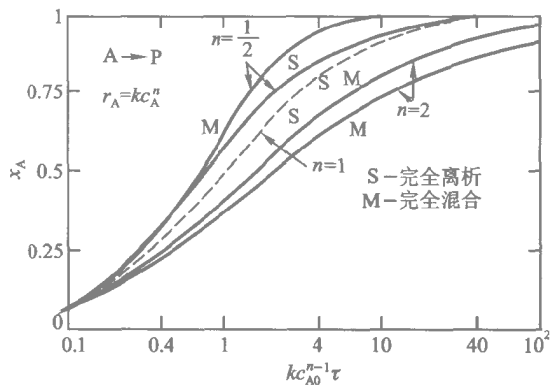


图 3.13 全混流反应器中完全离析和微观完全混合的转化率的比较

Hofmann^[11] 发表了一系列计算结果，提供了不同反应级数和不同停留时间分布下微观混合的两种极端情况的转化率。对二级反应，当 $kc_{A0}\tau = 10$ 时 其结果如表 3.5 所示。

这些结果表明：完全离析和微观完全混合之间转化率的差值随停留时间分布的变窄而逐渐减小。对活塞流反应器，微观混合程度的差别对转化率已没有影响。这是因为对活塞流反应器，即使存在微观混合，也只能是停留时间相同的物料之间的混合，故不影响反应的总结果。

表 3.5 不同返混程度时微观混合程度对二级反应转化率的影响

转化率/%	串联釜级数			
	1	2	3	∞
完全离析	79.8	86.0	87.8	90.9
完全混合	73.0	80.4	83.4	90.9
转化率差值	6.8	5.6	4.4	0

综上所述可知，对大多数情况来说，微观混合的两种极端状况造成的转化率的差别不超过 10%~20%。考虑到反应器中的实际情况是介于两种极端状况之间的，所以和宏观混合相比，微观混合对转化率的影响一般是有限的。此时，可用以下两种方法处理：① 按与实际微观混合程度比较接近的极限情况处理；② 按比较安全的极限情况处理，即对级数高

于 1 的简单反应，按微观完全混合处理，对级数低于 1 的简单反应，按完全离析处理。

例 3-3 如果忽略分子扩散，管式层流反应器中的流动状态可视为微观完全离析，其停留时间分布密度函数为：

$$E(t) = \begin{cases} 0 & t < \frac{1}{2}\tau \\ \frac{1}{2} \frac{\tau^2}{t^3} & t \geq \frac{1}{2}\tau \end{cases}$$

现在上述反应器中进行一二级反应 $A \rightarrow P$ 。已知 $k = 100 \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 平均停留时间 $\tau = 10 \text{ s}$ 反应物的进料浓度为 10^{-3} mol/cm^3 ，计算该反应器的出口转化率，并和平推流反应器、全混流反应器（微观完全混合）进行比较。

解：在间歇反应器中，二级反应的转化率和反应时间的关系为：

$$x_A = 1 - \frac{1}{1 + k\tau c_{A0}} = 1 - \frac{1}{1 + 0.1t}$$

所以，层流管式反应器出口的平均转化率为：

$$\begin{aligned} x_A &= \int_{\frac{\tau}{2}}^{\infty} \left(1 - \frac{1}{1 + 0.1t} \right) \frac{\tau^2}{2t^3} dt \\ &= 50 \int_{\frac{\tau}{2}}^{\infty} \left(1 - \frac{1}{1 + 0.1t} \right) \frac{dt}{t^3} \\ &= 50 \left[\int_5^{\infty} \frac{dt}{t^3} - \int_5^{\infty} \frac{dt}{(1 + 0.1t)t^3} \right] \\ &= 50 \left[\left[-\frac{1}{2t^2} \right]_5^{\infty} - \left[\frac{0.2t - 1}{2t^2} - 0.01 \ln \left(\frac{0.1t + 1}{t} \right) \right]_5^{\infty} \right] \\ &= 1 - 0.551 \\ &= 0.449 \end{aligned}$$

平推流反应器的转化率为：

$$x_A = 1 - \frac{1}{1 + k\tau c_{A0}} = 1 - \frac{1}{1 + 100 \times 10 \times 10^{-3}} = 0.5$$

全混流反应器的转化率为：

$$x_A = 1 - \frac{\sqrt{1 + 4k\tau c_{A0}} - 1}{2k\tau c_{A0}} = 1 - \frac{\sqrt{5} - 1}{2} = 0.382$$

三、聚集状态对复杂反应选择性的影响

对在全混流反应器中进行的复杂反应，体系的微观混合状态还将影响反应的选择性。图 3.14 为在全混流反应器中进行一组反应级数不同的平行反应时，微观全混和微观离析的反应轨迹的比较。由于副反应级数高于主反应，当体系聚集状态为微观全混时，在高转化率时，整个反应

器中组分 A 为低浓度，有利于增加主产物 P 的产率，甚至在停留时间趋于无限大，组分 A 浓度趋于零时，可全部生成 P 只是在这种条件下反应速率也将趋近于零。但当体系聚集状态为微观离析时，每一反应物微团可视作一间歇反应器，微团内组分 A 的浓度随反应进行而逐渐降低，在反应初期必有副产物 X 和 P 同时生成，由不同停留时间的微团组成的反应器出口流中必然包含两种产物。

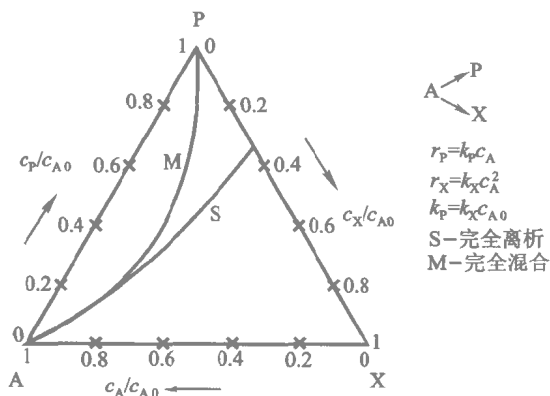


图 3.14 全混流反应器中进行反应级数不同的平行反应时
微观全混和微观离析体系的反应轨迹

图 3.15 为在全混流反应器中进行串联反应时，微观全混和微观离析的反应轨迹的比较。由于 P 生成副产物 X 的反应是二级反应，即 $r_X = k_X c_P^2$ ，因此 P 应尽可能保持低浓度，微观全混比微观离析更有利做到这

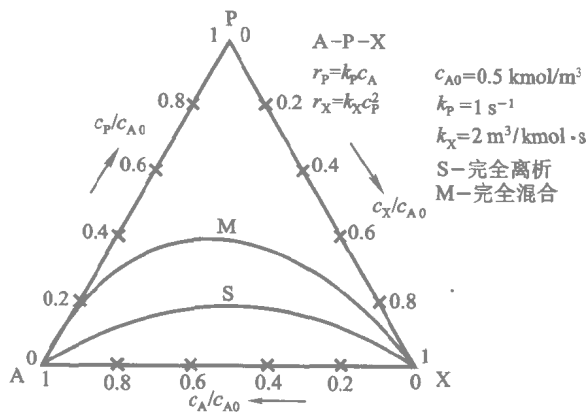


图 3.15 全混流反应器中进行串联反应时微观全混
和微观离析体系的反应轨迹

一点。因此，在转化率相同的条件下，微观全混的选择性优于微观离析。但若主反应和串联副反应均为一级反应，体系的聚集状态对选择性没有影响，不论是微观全混还是微观离析，反应器出口 P 的平均浓度均为：

$$\bar{c}_P = \frac{c_{A0} k_P \tau}{(1 + k_P \tau)(1 + k_x \tau)} \quad (3.36)$$

第五节 化学反应器的预混合问题

一、预混合对反应结果的影响

当参与反应的两种互溶流体 A 和 B 分别进入反应器之初，必然会在反应器内造成某些区域富 A 某些区域富 B 如图 3.16 所示 然后通过混合才能达到分子尺度的均匀。如果在达到微观均匀的短暂时间内的反应量可忽略，微观混合的影响可不予考虑，反应过程可按均相反应处理。如果在达到微观均匀前 反应已大量进行 微观混合 或称为预混合 将对反应结果产生重大影响，但关注的重点不是反应速率，而是产物的分布或（和）质量。当反应速率很快 或流体粘度很高 达到分子尺度的均匀所需的混合时间很长时，都可能发生这种情况。前者如催化剂、磁粉、颜料等产品的生产中的结晶过程，通常属于离子间的快反应，反应物相互混合的速率将会影响生成固体颗粒的平均粒径和粒径分布，从而影响产品的性能和质量；再如喷气燃料和助燃剂的燃烧过程，微观混合状态将会影响火焰的长度、类型和温度，燃烧产物的组成以及喷气发动机的噪声水平。后者如单体必须和催化剂均匀混合的聚合反应过程，由于反应物料粘度

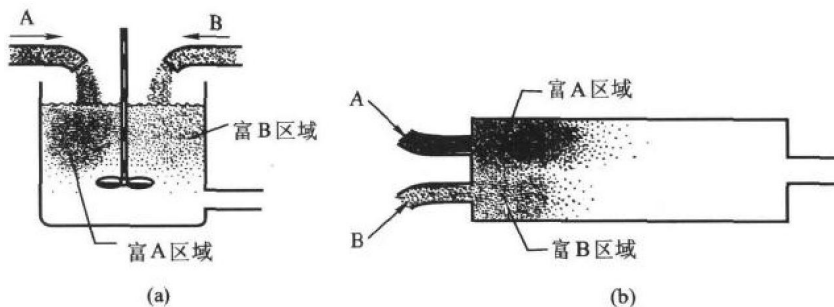
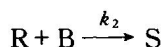
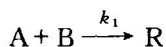


图 3.16 两种互溶流体混合过程中的浓度不均匀现象

较大，在搅拌釜中可能形成一种流体和另一种流体的夹层，导致在反应器中不同位置处反应将以不同速率进行，生成不符合市场需求的不均匀产物。

而当进入反应器的两股流体是能够发生多个反应的反应物时，上述预混合问题可能对产物组成，即反应的选择性产生重要影响。现考虑反应物 A 和 B 在间歇反应器中进行一竞争串联反应 $\frac{k_2}{k_1}$ ：



如果相对于微观混合，反应速率很慢，即在反应器内物料达到微观均匀前的反应量可以忽略 R 的最大产率仅取决于

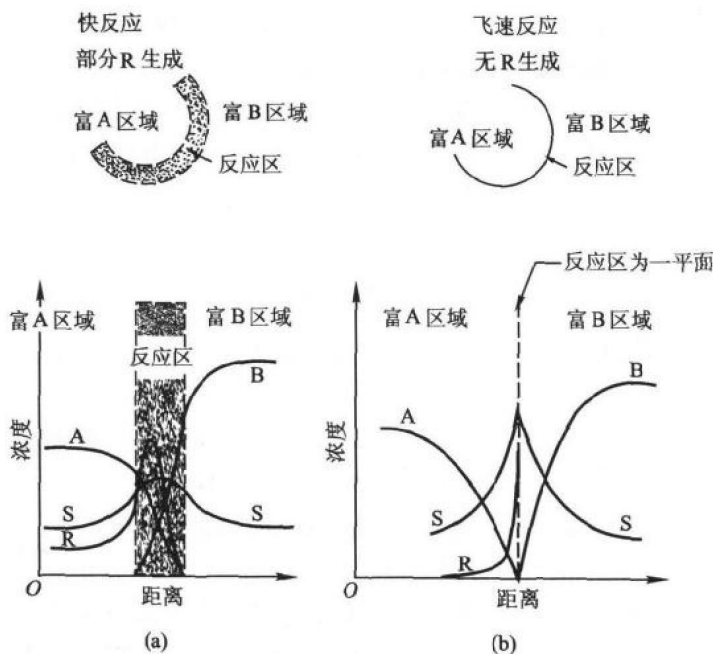


图 3.17 反应 $A + B \rightarrow R$ 中组分的浓度分布
 $R + B \rightarrow S$

$$\frac{c_{R, \max}}{c_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{k_2 / (k_2 - k_1)} \frac{k_2}{k_1} \neq 1 \quad (3.37)$$

$$\frac{C_{R, \max}}{C_{A0}} = \frac{1}{e} = 0.368 \quad \frac{k_2}{k_1} = 1 \quad (3.38)$$

但是, 流体非常粘稠或反应非常快, 在混合过程中, 反应就将在高 A 浓度区和高 B 浓度区之间的狭小区域内进行, 如图 3.17(a) 所示。在此反应区内 R 的浓度将高于周围流体, 生成的 R 如果扩散进入高 A 浓度区, 有较大的可能被保存下来, 如果扩散进入高 B 浓度区, 则有较大的可能和 B 进一步反应生成 S。对这类反应, 部分离析将会导致 R 选择性的下降。

上述反应区将随反应速率的增加而变窄, 在极限情况下, 即对飞速反应, 此反应区将缩小为一平面, R 只能在此平面上生成, 如图 3.17(b) 所示。R 如果一生成就随机游动(扩散)进入 A 区域, 并不再反向扩散进入 B 区域, R 将不再发生进一步反应而保存下来。但 R 如果一生成就随机游动(扩散)进入 B 区域, 或在进入 A 区域后再反向扩散, 穿过反应面而进入 B 区域, 它将和 B 进一步反应生成 S。应用随机过程的概念对上述过程进行分析, 发现随着考察的扩散步骤数目的增加, R 不进入 B 区域的概率越来越小, 于是可以推断在这种情况下不会有 R 保存下来。

反应和微观混合的快慢可用特征反应时间 t_r 和特征扩散时间 t_D 来表征。特征扩散时间可用下式计算^[12]：

$$t_D = 2 \left(\frac{\mu}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \arcsin[h(0.05 Sc)] \quad (3.39)$$

式中, μ 为运动粘度, m^2/s ; ϵ 为单位质量的能量耗散速率, W/kg , Sc 为 Schmidt 数。

当 $t_D \ll t_r$ 时, 为慢反应过程, 反应动力学为过程的控制因素。当 $t_D \gg t_r$ 时, 为飞速反应过程, 微观混合为过程的控制因素。当 $t_D \approx t_r$ 时, 为快反应过程, 反应动力学和微观混合的影响都不能忽略。

Paul 和 Treybal^[13]通过简单地将反应物 B 注入装有反应物 A 的容器的方式实验测定了反应速率相当快的上述竞争串联反应过程中 R 的生成量。Ottino^[14]利用拉伸、折叠、变薄和流体微团内部的扩散等概念对互溶流体组分 A 和 B 的微观混合过程作了全面分析。这些研究可用于指导快速竞争串联反应过程的反应器选型和设计, 以提高中间产物 R 的产率。总的原则是, 应在反应显著进行前, 在整个反应器中使 A 和 B 混合均匀, 有助于达到此目的的主要措施有

- (1) 采用强有力的混合措施, 尽可能扩大反应区;
- (2) 尽量将 B 分散在 A 中 而不要使 A 分散在 B 中, 必要时可使 A

过量；

(3) 适当减慢反应速率。

二、反应过程开发中混合方式的选择

由前面各节所述可知，混合是影响反应器中浓度分布和温度分布的重要因素。在反应过程开发中，应根据所研究反应过程的特征，选择合适的混合程度和混合方式，以在反应器中形成对反应过程有利的浓度分布和温度分布。现以陈敏恒等^[15]进行的丁二烯和氯气生成二氯丁烯这一反应过程的开发为例，说明前述各项原理的应用。

丁二烯和氯气生成二氯丁烯是一气相反应过程，除生成二氯丁烯外，还会生成多氯加成产物和取代产物。该反应无需催化剂，且在常温下就能很快地进行。开发之初，采用了如图 3.18(a) 所示的反应器，丁二烯和氯气经“Y”形管混合后进入玻璃反应管，管外绕有电热丝以调节温度。

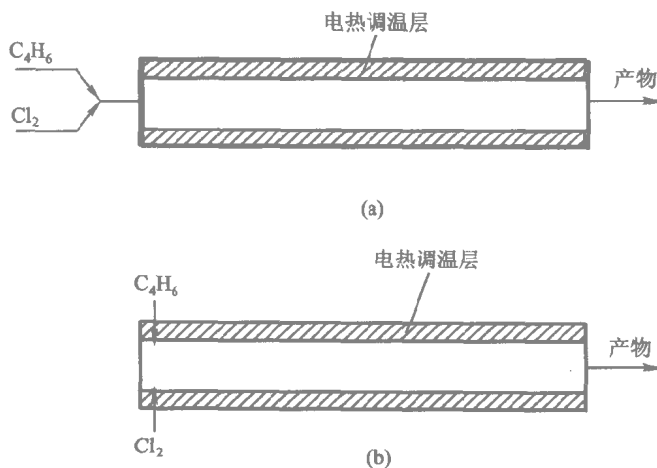


图 3.18 丁二烯氯化实验反应器

首先考察了温度对反应结果的影响，实验发现低温下反应氯代产物很多，随着反应温度升高，氯代产物逐渐减少，当反应温度超过 270 时，氯代产物极少。这组实验说明，低温有利于氯代反应，高温有利于加成反应。用反应工程的语言，就是加成反应的活化能比氯代反应大。通过这组实验，认识了反应的一个特征，反应要求在高温下进行，反应器内不应该存在低温区。

如何满足反应过程的上述要求呢？容易想到的办法是对原料气进行

呢？要保证反应器内不存在低温区，除返混方案外，无其他途径可寻，因此惟一的出路是在坚持返混方案的同时，寻找抑制串联副反应的其他方法。

设主反应速率常数为 k_1 ，串联副反应速率常数为 k_2 ，各反应物的反应级数均为一级，于是选择性可表示为：

$$S = \frac{k_1 c_{C_4H_6} c_{Cl_2} - k_2 c_{C_4H_6Cl_2} c_{Cl_2}}{k_1 c_{C_4H_6} c_{Cl_2}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{c_{C_4H_6Cl_2}}{c_{C_4H_6}} \quad (3.40)$$

上式表明提高丁二烯浓度，即在反应器进料中丁二烯过量可以抑制多氯化化合物的生成。

于是，又进行第三组实验以证实上述判断。实验仍在上述玻璃管反应器中进行，只是反应器进料除氯气和二氯丁烯外，还含有一定量的丁二烯。实验结果令人鼓舞，在过量丁二烯存在下，反应产物中几乎没有多氯化化合物。

通过以上实验，工业反应器的一个完整方案似乎已经产生：反应器应采用喷射式全混流反应器，以确保反应器内不存在低温区，反应器进料中丁二烯应过量，以抑制多氯化化合物的生成，过量比通过实验和热量衡算确定，丁二烯和氯气的摩尔比应为 4:1。

为证实上述方案确实可行，设计制造了一喷射式中试反应器。但中试反应器开车后，却发生了意想不到的情况，开车后仅几小时即因喷嘴堵塞而被迫停车。将反应器拆开后，发现到处都是暗黑色的粉末，这是小试中从未出现过的现象。

对小试过程作了仔细的回顾和分析，认为关于上述反应特征的认识没有错误，小试中惟一的疏漏是没有对微观混合的影响进行考察。虽然知道此反应过程为快反应，但却没有想到其速率可能已快到微观混合对反应结果有重大影响的程度。于是，将小试反应器的进料方式改成图 3.18(b) 所示的形式，氯气和丁二烯不经 Y 形管预混，而由两侧直接进入反应器，结果反应过程中确实有大量黑色粉末生成，说明预混合对反应有重大影响。

当预混合较差时，虽然从宏观上看丁二烯是过量的，但从微观上看，反应气流中存在大量氯气微团。由于丁二烯氯化反应速度很快，丁二烯向这些氯气微团扩散时随即发生反应。此时局部反应条件已不是丁二烯过量而是氯气大大过量，过量的氯能使丁二烯上的氢被氯剥夺和取代，成为碳链，从而使反应选择性严重恶化。可见，这类反应过程，影响选择性的主要因素已不是反应动力学，而是达到微观均匀的迟早。

这时才认识到喷嘴应有双重作用：一是预混合，二是返混。在中试反应器的设计中只考虑了返混的要求，而忽视了预混合的作用，才导致了开车失败。通过大量工作对喷嘴进行改进，终于解决了上述问题，实现了几千小时的连续运转。

上述案例充分体现了反应工程原理对开发工作的指导作用，值得深入体会。

第六节 混合对聚合反应器选型的影响

按形状的不同 聚合反应装置可分为釜式(连续或间歇)塔式、管式以及特殊型式四种类型。聚合反应器的选型涉及许多因素，如聚合物系的粘度及其在聚合过程中的变化，反应的放热强度和对传热的要求，反应速率及要求的单体转化率和生产规模等等。关于这一问题的全面讨论读者可参阅聚合反应工程的专著^[16]。本节仅从聚合物分子量分布的角度，就混合对聚合反应器选型的影响作一分析。

一、聚合反应的特点

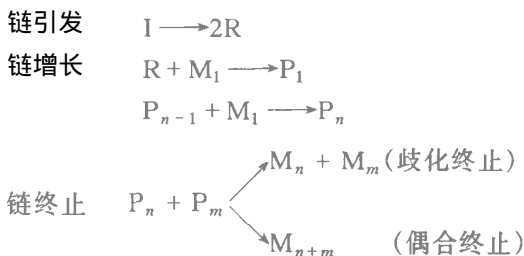
按反应机理聚合反应可分为连锁聚合和逐步聚合两大类。

连锁聚合反应一般由链引发、链增长、链终止等基元反应组成，有时还存在链转移反应。链引发可通过引发剂(或催化剂)的分解，或由光、热、辐射等方法来实现。按照活性中心的不同，连锁聚合反应又可细分为自由基、离子、配位络合等类型。连锁聚合的特点是各基元反应的反应速率和活化能差别很大。如自由基聚合，链引发缓慢，而增长和终止极快，因此转化率随反应时间的延长不断增加，而不同反应时间生成的聚合物平均分子量差别不大。 α 烯烃、共轭双烯和乙烯类单体的自由基聚合，苯乙烯或丁二烯在烷基锂存在下的阴离子聚合皆为连锁聚合反应。

逐步聚合反应的特点是由单体生成聚合物大分子的反应是逐步进行的，而每步反应的活化能及反应速率大致相同。反应初期，大部分单体很快转变为二聚体、三聚体等低聚物，随后低聚体之间再相互反应而得到高聚物，即单体转化率的增加是短时间的，而聚合物分子量则是逐步增加的。在聚合过程中会放出水、氨、氯化氢等小分子的缩聚反应，如乙二醇和对苯二甲酸生成聚对苯二甲酸乙二酯、己二酸和己二胺生成聚己二酰己二酰胺(尼龙 66)，皆属逐步聚合反应。

聚合反应是一类特殊的复杂反应，其产物具有多分散性的特点。例

如，自由基聚合通常包括以下基元反应



上述各式中， I 为引发剂， R 为引发剂分解生成的自由基， M_1 为单体分子， P_i 为聚合度为 i 的自由基， M_i 为聚合度为 i 的聚合物（死聚体）。因为在链长增长到多少时发生终止，以及以什么方式发生终止都是随机的，所以聚合物必然是由结构单元相同，但所含的结构单元数（称为聚合度）不同的大分子组成的混合物。

聚合物的性能与它的平均分子量、分子量分布等结构参数有密切的关系。聚合物主要用作材料，为满足强度和加工性能等方面的要求，生产的聚合物必须具有一定的平均分子量和分子量分布。因此，聚合反应器除了应具有较大的反应速率，满足传热的要求外，还应使生产的聚合物具有要求的平均分子量和分子量分布，以满足产品的质量要求。反应器中的混合状况不仅对反应器的容积效率及产物收率有很大影响，而且对产物的分子量分布也有很大影响。下面就宏观混合（返混）和微观混合对分子量分布的影响分别进行介绍。

二、返混对聚合物分子量分布的影响

早在 20 世纪 40 年代已发现^[17]，在间歇反应器或活塞流反应器中，与在全混流反应器中进行同一聚合反应，所得聚合物的分子量分布会有重大差异。当活性链的寿命较物料在反应器中的平均停留时间短时（如自由基聚合），全混流反应器所得聚合物的分子量分布比间歇反应器或活塞流反应器窄如图 3.19(b) 所示。当活性链的寿命较物料平均停留时间长时，情况正好相反，即间歇或活塞流反应器的分子量分布比全混流反应器窄如图 3.19(a) 所示。

出现上述情况的原因是：当聚合反应的机理确定后，有两个因素会影响分子量分布。一是停留时间分布，停留时间分布越窄，则聚合度分布也越窄，在间歇反应器或活塞流反应器中，物料具有严格划一的停留时间，而在全混流反应器中，物料则有很宽的停留时间分布。另一是物料浓度变化的历程，反应器中物料浓度的变化越小，分子量分布越窄，在全混流

反应器中物料浓度处处均一，且不随时间变化，在间歇或活塞流反应器中，物料浓度将随时间或位置而变化。可见，上述两个因素对分子量分布的影响是互相对立的，哪一个因素起主导作用则取决于相对于物料平均停留时间，活性链寿命的长短。

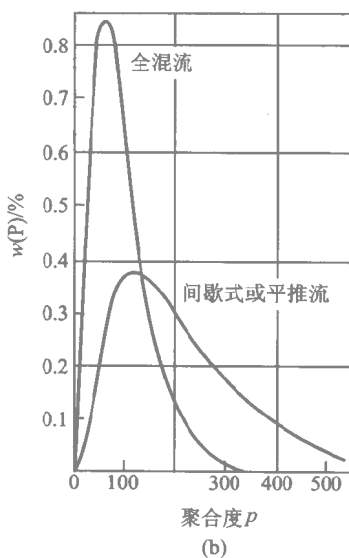
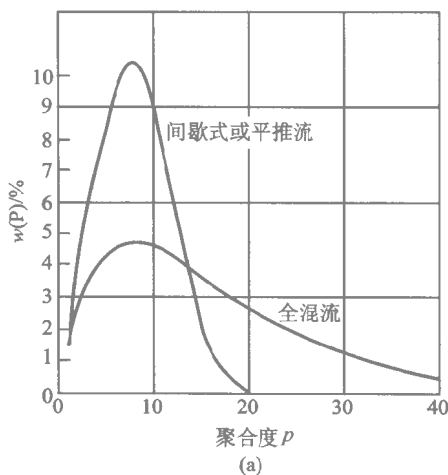


图 3.19 返混对聚合物分子量分布的影响

当活性链寿命短时，在聚合过程中活性链不断产生，又不断终止。不同时刻产生的活性链所生成聚合物的分子量取决于该时刻的物料浓度。在全混流反应器中物料浓度均一，所以不同时刻生成的聚合物的分子量

也比较接近。而在间歇反应器或活塞流反应器中，物料浓度随时间或空间位置而变化，如活性链产生时物料浓度较高，生成聚合物的分子量较大，而活性链产生时若物料浓度较低，生成聚合物的分子量较小，因此将有较宽的分子量分布。这说明活性链寿命较短时，浓度变化历程是影响分子量分布的主要因素。

而当活性链寿命长时，在全混流反应器中活性链的停留时间极不一致，停留时间短的活性链在反应器中增长的长度也较短，停留时间长的活性链则能增长到较长的长度，所以生成的聚合物有较宽的分子量分布。在间歇反应器或活塞流反应器中，物料的停留时间相同，所有活性链都有可能增长至一定长度，故聚合物的分子量分布窄。由此可见，活性链寿命长时，停留时间分布是影响分子量分布的主要因素。

三、微观混合对聚合物分子量分布的影响

工业上常用的聚合方法有本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合^[18]。在溶液聚合和本体聚合中，如不存在或不出现固相（催化剂、聚合物颗粒），则聚合过程为均相的。悬浮聚合、乳液聚合以及存在或出现固相的溶液聚合和本体聚合均为非均相聚合。

在均相聚合过程中，随着转化率的增加，物系的粘度会变得很大，很难达到微观均匀，而总会存在一定程度的离析。而离析的程度则取决于物系的性质和操作条件（如搅拌强度）。

在非均相聚合，如悬浮聚合中，单体、引发剂和聚合物共存于液滴中。在液滴变得坚实而不能凝并之前，由于搅拌的作用，会不断发生液滴的相互凝并和再粉碎。这种微观混合作用会使不同液滴的单体浓度趋于均匀。

上述微观混合作用对聚合物分子量分布的影响亦因活性链寿命的长短而异。在活性链寿命短时，微观完全离析的全混流反应器所得聚合物的分子量分布较微观完全混合的全混流反应器宽，而与间歇反应器或活塞流反应器相似，只是平均分子量略低一些，如图 3.20 所示。在活性链寿命长时，完全离析全混流反应器所得的聚合物的分子量分布比间歇反应器或活塞流反应器宽，但比微观完全混合的全混流反应器窄。造成上述差异的原因也是停留时间分布和浓度变化历程所起的不同作用。

上面定性分析了宏观混合和微观混合对聚合物分子量分布的影响。在已知聚合反应动力学时，对宏观混合和微观混合的各种极限情况，则可通过计算求得一定操作条件下聚合物的平均分子量和分子量分布，为确定反应器的合理选型提供依据。

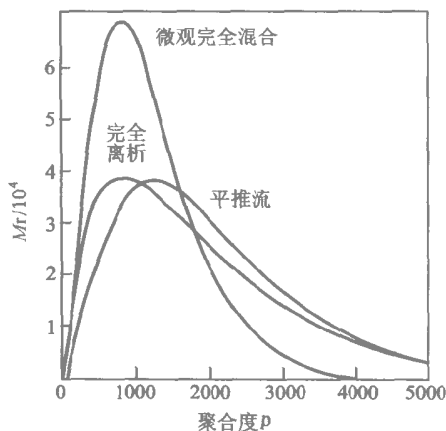


图 3.20 微观混合对聚合物分子量分布的影响

例 3-4 苯乙烯作为分散相在连续搅拌釜式反应器中进行乳液聚合。由所采用的反应条件下间歇反应器的实验结果得到以下纯经验的反应速率方程：

$$r_A = k c_A^{1.5}$$

$$k = 2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

间歇反应器的实验结果还提供了如下信息，聚合物的分子量分布相当窄，平均聚合度近似为：

$$\bar{p}(t) = 14.1 \sqrt{t}$$

式中 t 为间歇反应器中的反应时间，s。

现要求每天生产 10 吨聚苯乙烯 单体转化率为 90% 请计算连续搅拌釜式反应器的容积、平均聚合度和聚合度分布。假定反应器中分散相完全离析，分散相进料为纯苯乙烯，其密度在反应过程中保持恒定 $\rho = 832 \text{ kg/m}^3$ ，分散相在反应器中的体积分率为 16.5%。

解：(1) 先导出间歇反应器中反应时间与转化率的关系：

$$\frac{dc_A}{dt} = -k c_A^{1.5}$$

初始条件为：

$$t = 0, \quad c_A = c_{A0}$$

移项积分上述动力学方程：

$$\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^{1.5}} = - \int_0^t k dt = -kt$$

$$[-2c_A^{-0.5}]_{c_{A0}}^{c_A} = -kt$$

$$c_A^{-0.5} - c_{A0}^{-0.5} = \frac{kt}{2}$$

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \left(\frac{2}{2 + kt \sqrt{c_{A0}}} \right)^2$$

所以：

$$x_A = 1 - \left(\frac{2}{2 + kt \sqrt{c_{A0}}} \right)^2$$

对微观完全离析的全混流反应器，出口物流的平均转化率可利用式 (3.28) 进行计算：

$$\begin{aligned} \bar{x}_A &= \int_0^\infty x_A(t) e^{-\frac{t}{\tau}} d\left(\frac{t}{\tau}\right) \\ &= \int_0^\infty \left[1 - \left(\frac{2}{2 + kt \sqrt{c_{A0}}} \right)^2 \right] e^{-\frac{t}{\tau}} d\left(\frac{t}{\tau}\right) \\ &= 1 - \int_0^\infty \left(\frac{2}{2 + kt \sqrt{c_{A0}}} \right)^2 e^{-\frac{t}{\tau}} d\left(\frac{t}{\tau}\right) \\ &= 1 - \int_0^\infty \left(\frac{2}{2 + kt \sqrt{c_{A0}} \frac{t}{\tau}} \right)^2 e^{-\frac{t}{\tau}} d\left(\frac{t}{\tau}\right) \end{aligned}$$

当要求 $\bar{x}_A = 0.9$ 时，可由上式求得：

$$k\tau \sqrt{c_{A0}} = 15.4$$

苯乙烯的相对分子质量为 104 所以：

$$c_{A0} = \frac{832}{104} = 8 \text{ kmol/m}^3$$

于是：

$$\tau = \frac{15.4}{2.5 \times 10^{-4} \times \sqrt{8}} = 21\,779 \text{ s} \approx 6\text{h}$$

要求聚苯乙烯生产能力为：

$$10 \text{ t/d} = \frac{10\,000}{24 \times 3600} = 0.116 \text{ kg/s}$$

所以

$$\frac{\rho V_R \times 0.9}{21\,779} = 0.116$$

于是，所需反应体积为：

$$V_R = \frac{0.116 \times 21\,779}{832 \times 0.9} = 3.37 \text{ m}^3$$

已知分散相体积分数为 0.165，所以反应器容积为：

$$V_R = \frac{3.37}{0.165} = 20.45 \text{ m}^3$$

(2) 根据实验结果, 停留时间为 t 的液滴离开反应器时的聚合度为:

$$p(t) = 14.1\sqrt{t} = 14.1\sqrt{\tau}\sqrt{\frac{t}{\tau}} = 2081\sqrt{\frac{t}{\tau}} \quad (\text{A})$$

所以, 平均聚合度为:

$$\begin{aligned} \bar{p} &= \int_0^{\infty} 2081\sqrt{\frac{t}{\tau}} e^{-\frac{t}{\tau}} d\left(\frac{t}{\tau}\right) \\ &= 2081 \times \frac{\sqrt{\pi}}{2} \\ &= 1844 \end{aligned} \quad (\text{B})$$

(3) 平均聚合度也可用下式表示:

$$\bar{p} = \int_0^{\infty} pf(p)dp$$

式中, $f(p)$ 为聚合度分布密度函数。由式 (A) 可得:

$$\frac{t}{\tau} = \left[\frac{p(t)}{2081} \right]^2$$

将上式代入式 (B) 得:

$$\bar{p} = \int_0^{\infty} \frac{2p^2}{2081^2} e^{-\left(\frac{p}{2081}\right)^2} dp$$

因此, 聚合度分布密度函数为:

$$f(p) = \frac{2p}{2081^2} e^{-\left(\frac{p}{2081}\right)^2}$$

而聚合度分布函数为:

$$\begin{aligned} F(p) &= \int_0^p f(p)dp \\ &= 1 - e^{-\left(\frac{p}{2081}\right)^2} \end{aligned}$$

$f(p)$ 和 $F(p)$ 的标绘如图 3.21 所示。

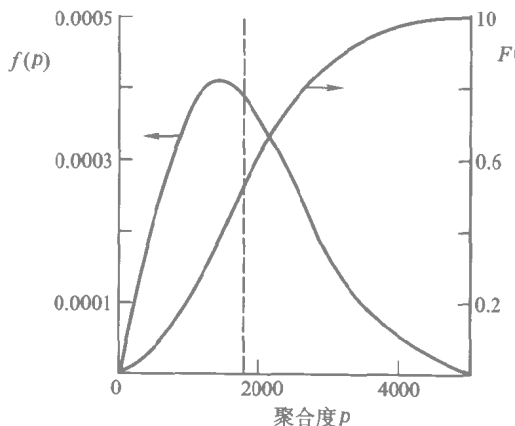


图 3.21 例 3-4 的聚合度分布函数和分布密度函数

参考文献

- [1] Westerterp K R et, al. Chemical Reactor Design and Operation. New York: John Wiley & Sons, 1987: Chapt 5
- [2] Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1999: Chapt 11
- [3] Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering 3rd ed. New York. John Wiley & Sons, 1999: Chapt 6
- [4] Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering 3rd ed. New York. John Wiley & Sons, 1999: Chapt 8
- [5] 李绍芬主编. 反应工程 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2000: 151
- [6] Raymond L R, Amundson N R. Some Observations on Tubular Reactor Stability. Can J Chem Eng, 1964, 42: 173
- [7] Broyden G C. A Class of Methods for Solving Nonlinear Simultaneous Equations. Maths Comput, 1965, 19: 577
- [8] Marquardt D W. An Algorithm for Least Square Estimation of Non-Linear Parameters. J Soc Ind App Maths, 1963, 2: 431
- [9] Pachovsky R A, John T M, Wojciechowski B W. Theoretical Interpretation of Gas Oil Selectivity Data on x-Seive Catalyst. AIChE J, 1973, 19: 802
- [10] Kramers H, Westerterp K R. Element of Chemical Reactor Design and Operation. New York: Academic Press, 1963
- [11] Hofmann H. Interaction of Fluid Flow and Chemical Kinetics in Homogeneous Reactions. Houston Texas, AIChE National Meeting, 1965
- [12] Bourne J R. Micromixing Revisited. IchemE Symposium. Ser 87. 1984: 797~813
- [13] Paul E L and Treybal R E. Mixing and Product Distribution for a Liquids-Phase, Second Order, Competitive-Consecutive Reaction. AIChE J. 1971, 17: 718~724
- [14] Ottino J M. Mixing and Chemical Reactions A Tutorial. Chem Eng Sci. 1994, 49: 4005~4025
- [15] 陈敏恒 袁渭康. 工业反应过程的开发方法. 北京: 化学工业

出版社, 1985

[16] 史子瑾主编. 聚合反应工程基础. 北京: 化学工业出版社, 1991

[17] Denbigh K G, Turner J C R. Chemical Reactor Theory An Introduction, 3rd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1984: 122~127

[18] 陈甘棠. 聚合反应工程基础. 北京: 中国石化出版社, 1991 第三章

习 题

3-1 组分 A 同时发生下列两个反应:

(1) 异构化反应 $A \longrightarrow B$ 为一级反应 反应速率常数

$$k_1 = 5.32 \times 10^{14} e^{-12300/T} \text{ min}^{-1};$$

(2) 二聚反应 $2A \longrightarrow C$ 为二级反应 反应速率常数

$$k_2 = 2.23 \times 10^{12} e^{-15100/T} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{min});$$

两反应均为放热反应, 若要求达到的转化率为 80%, 试问为获得较高的产物 B 的收率, 应选用全混流反应器还是平推流反应器。

3-2 现有自催化反应 $A \longrightarrow R$, 其动力学方程为

$$(-r_A) = 0.001 c_A c_R \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

在一个由 4 个容积均为 100 L 的全混流反应器组成的反应装置中加工浓度 $c_{A0} = 10 \text{ mol/L}$ 的进料, 进料流量为 1.5 L/s , 请推荐一能达到最大转化率反应器联接方式和进料方式。

3-3 在一有效容积为 6L 的全混流反应器中进行如下液相反应



反应动力学方程为:

$$(-r_A) = k_1 c_A c_B^2 - k_2 c_R \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$$

$$k_1 = 12.5 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{min})$$

$$k_2 = 1.5 \text{ min}^{-1}$$

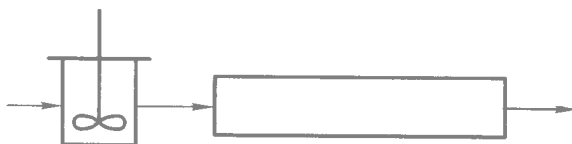
设有两股进料以相同体积流量进入反应器, 一股进料含 A 2.8 mol/L 另一股进料含 B 1.6 mol/L 。试求当要求限止组分的转化率为 50% 时, 每股进料的流量应为多少? 若此反应改在一相同容积的活塞流反应器中进行, 进料流率与上述全混流反应器相同, 转化率将为多少? 假定混合及反应过程中物料密度恒定。

3-4 在实验室间歇搅拌釜中研究液相一级反应 $A \rightarrow R$ 当反应时间为 60min 时, A 的转化率为 82%。利用此实验结果, 按活塞流模型设计一在相同温度下操作的管式中试反应器, 其设计转化率为 90%。中试反应器建成后用信号响应法测定了其停留时间分布, 发现中试反应器有一定程度的返混, 用多釜串联模型描述时, 其返混程度相当于模型参数 $N_S = 8$, 用轴向扩散模型描述时, 其返混程度相当于模型参数 $Pe_m = 15.35$ 。请分别用这两种模型预测中试反应器的实际转化率。

3-5 在一宏观全混, 微观完全离析的连续流动反应器中进行一零级反应, 设进口浓度为 c_A 平均停留时间为 τ , 请导出平均出口浓度 c_A 的表达式。

积分公式: $\int x e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a^2} (ax - 1)$

3-6 在如下图所示的组合反应器中进行一二级反应。

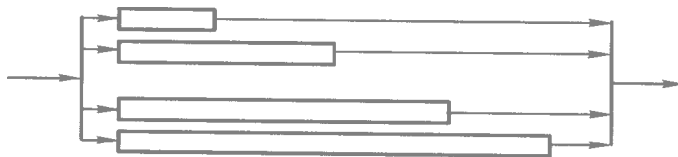


全混流反应器和活塞流反应器容积相等, 组合反应器的停留时间分布密度函数为:

$$E(t) = \begin{cases} 0 & \frac{t}{\tau} < \frac{1}{2} \\ \frac{2}{\tau} e^{1 - \frac{2t}{\tau}} & \frac{t}{\tau} \geq \frac{1}{2} \end{cases}$$

反应物进口浓度 $c_{A0} = 1 \text{ mol/L}$ 反应速率常数 $k = 1 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{min})$, 反应器平均停留时间 $\tau = 2 \text{ min}$ 。物系聚集状态为微观完全离析, 计算反应器出口浓度。

3-7 如下图所示的组合反应器由许多平行的活塞流反应器组成。



对一级反应, 其中任一反应器的出口浓度为

$$\frac{c_A(L)}{c_{A0}} = e^{-\frac{AkL}{q_V}}$$

式中 A 为反应器的横截面积, q_V 为反应物流体积流量。

(1) 如果各活塞流反应器的长度服从 Γ 分布, 即

$$f(L) = \left(\frac{\alpha+1}{L}\right)^{\alpha+1} \frac{L^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)} \exp\left[-(\alpha+1)\frac{L}{\bar{L}}\right]$$

式中

$$\bar{L} = \text{平均长度} = \int_0^\infty L f(L) dL$$

试证组合反应器出口平均浓度为

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \int_0^\infty \frac{c_A(L)}{c_{A0}} f(L) dL = \left(1 + \frac{\bar{L}}{\alpha+1} \frac{Ak}{q_V}\right)^{-(\alpha+1)}$$

(2) 对于 $\alpha=0$ 的特殊情况, $f(L)$ 成为指数分布, 此时上式变为

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \left(1 + \frac{\bar{L}Ak}{q_V}\right)^{-1}$$

此即全混流反应器中进行一级反应的结果, 试从反应器流动模型的观点来讨论这一结果。

第四章 气固相反应和反应器分析

从本章开始将用四章的篇幅讨论工业上最重要的几类非均相反应过程和反应器。非均相反应过程又称多相反应过程，系指反应物系中存在两个或两个以上相的反应过程，包括气固相催化反应过程、气固相非催化反应过程、气液相反应过程、液液相反应过程、固固相反应过程和气液固三相反应过程等。

与均相反应过程相比，非均相反应过程的特征是在反应器内任取一尺度远小于反应器但仍含有大量分子的微元体，例如催化剂颗粒、气泡、液滴、液膜、固体反应物颗粒等，微元体内的组成和温度通常是不均匀的。因此，在非均相反应器中，除反应物料宏观运动引起的传质和传热外，还存在微元尺度的传质和传热。

非均相反应体系中虽然存在多个相，但反应通常在一相中进行。例如，气固相催化反应中，反应在固体催化剂的活性中心上进行，气液相反应中，反应在液相中进行。发生反应的相称为反应相，以区别于非反应相。为使反应得以进行，非反应相中的反应物必须先传递到反应相的外表面（外部传质）然后再由反应相外表面向反应相内部传递（内部传质），外部传质和内部传质的一个重要差别是前者为单纯的传质过程，后者则为传质和反应同时进行的过程。由于化学反应均伴有一定的热效应，因此在质量传递的同时，在反应相内部和外部还存在相应的热量传递。对于放热反应，热量由反应相向非反应相传递；对于吸热反应，传热方向相反。

当化学反应较之传质过程十分缓慢，反应自身成为非均相反应过程的速率控制步骤时，反应相内外传质的影响可忽略，反应相内反应物浓度和反应相外相等或处于相平衡状态，此时非均相反应过程可按均相反应过程处理；当反应相外传质为速率控制步骤时，反应相内反应物浓度为零或等于化学平衡浓度，此时非均相反应过程可按传质过程处理。若过程不存在速率控制步骤，则反应相内外均存在浓度梯度，进行过程计算时，必须同时考虑传质和化学反应的影响。

气固相反应过程，尤其是气固相催化反应过程，是化学工业中应用最广、规模最大的反应过程。据统计，按产品吨位计约 90% 的化工产品是

通过气固相反应过程生产的。本章将首先分析催化剂颗粒内外的传质和传热对气固相催化反应过程的影响，然后讨论传递过程对气固相非催化反应过程的影响，最后介绍几种应用最广的气固相反应器及如何进行反应器选型。本章讨论的内容原则上也可应用于液固相反应。

第一节 本征动力学与表观动力学

如图 4.1 所示，气固相催化反应过程通常包括以下步骤：① 反应物从气相主体扩散到固体催化剂外表面；② 反应物经颗粒内微孔扩散到固体催化剂内表面；③ 反应物被催化剂表面活性中心吸附；④ 在表面活性中心上进行反应；⑤ 反应产物从表面活性中心脱附；⑥ 反应产物经颗粒内微孔扩散到催化剂颗粒外表面；⑦ 反应产物由催化剂颗粒外表面扩散返回气相主体。

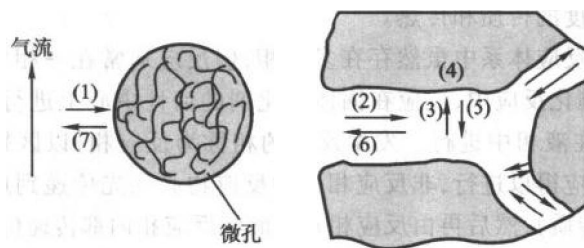


图 4.1 气固相催化反应过程基本步骤

反应速率归根到底是由反应实际进行场所的浓度和温度决定的，对气固相催化反应过程而言，也就是由催化剂表面活性中心上的浓度 c_{As} 和温度 T_s 决定的，当采用幂函数型动力学方程时，可表示为：

$$-r_A = k_{0i} e^{-\frac{E_i}{RT_s}} c_{As}^{n_i} \quad (4.1)$$

这种排除了传递过程影响的动力学方程称为本征动力学方程，其中的参数 k_{0i} 、 E_i 和 n_i 分别称为本征的频率因子、活化能和反应级数。

但在气固相催化反应过程中，反应实际进行场所的温度和反应物浓度往往难以测定，容易测定的是气相主体的温度 T_b 和反应物浓度 c_{Ab} 。由于存在传递阻力， T_b 和 T_s ， c_{Ab} 和 c_{As} 一般并不相等。为了克服这种温度和浓度不一致带来的困难，通常采用两种工程处理方法来表示表观反

应速率：效率因子法和表观动力学法。这两种方法的核心都是利用气相主体的浓度和温度来表示实际的反应速率。

效率因子法系用气相主体的温度 T_b 和反应物浓度 c_{Ab} 代替式 (4.1) 中的温度 T_s 和浓度 c_{As} ，但乘以效率因子 η 来校正传递过程对反应速率的影响

$$-r_A = \eta k_{0i} e^{-\frac{E_i}{RT_b}} c_{Ab}^{n_i} \quad (4.2)$$

考虑外部传递影响的效率因子称为外部效率因子，考虑内部传递影响的效率因子称为内部效率因子，同时考虑两者影响的为总效率因子。

表观动力学法即将非反应相主体的温度 T_b 、反应物浓度 c_{Ab} 与反应速率直接关联得动力学方程

$$-r_A = k_{0a} e^{-\frac{E_a}{RT_b}} c_{Ab}^{n_a} \quad (4.3)$$

式中 k_{0a} 、 E_a 和 n_a 分别为表观的频率因子、活化能和反应级数。虽然，表观动力学方程和本征动力学方程在形式上并无二致，但方程中参数的物理意义则不相同。本征动力学方程中的 k_{0i} 、 E_i 和 n_i 仅由反应特性决定，而表观动力学方程中的 k_{0a} 、 E_a 和 n_a 则由反应特性和传递特性共同决定。

无论采用效率因子法还是表观动力学法，在反应器的物料衡算和能量衡算方程中均只出现气相（非反应相）主体的温度和浓度，因此前面介绍的各种均相反应器模型仍可沿用，所以这两种处理方法都属于拟均相的处理方法。这两种方法的区别在于：效率因子法将反应特性和传递特性对表观反应速率的影响作了区分，而表观动力学法则将两者交融考虑。显然，前者有益于剖析，后者便于应用。为了揭示气固相催化反应过程中传递的影响，本章主要采用效率因子法进行分析，但这并不意味着两种方法实际应用机会的多寡。

处理气固相催化反应过程和其他非均相反应过程的基本方法是过程的分解和综合。即先将过程分解为反应相外部（传递）问题和内部（传递和反应）问题，分别研究其在各种条件下的行为及定量表述，然后综合外部过程和内部过程，得到对全过程的描述。分解和综合不仅在此处用到，也体现了一个重要的方法论问题。

第二节 外部传递对气固相催化反应过程的影响

无论催化剂具有多高的活性，只有在反应组分能传递到达催化剂表面（对多孔催化剂，主要是微孔的内表面）的活性中心的条件下，催化剂才能发挥作用。这种反应组分的传递需要以气相主体和催化剂表面的浓度差为推动力。这种浓度差的大小取决于催化剂颗粒周围气体的流速、物性和化学反应的本征速率。与此类似，由于反应的热效应，在气相主体和催化剂活性中心之间还存在温度差，才能导致传热。这种温度差的大小则取决于气相和催化剂颗粒间的传热系数、催化剂颗粒的导热性、反应的本征速率和反应热。本节将定量地讨论这种浓度差和温度差对表观反应速率和选择性的影响。

气固相催化反应过程中的质量和热量传递，包括气相主体和固体催化剂之间的传递问题和固体催化剂内部的传递问题。前者简称为外部传递，后者简称为内部传递。为了叙述方便，分别处理外部和内部问题。本节先略去内部问题，而只考虑外部传递问题。因而此处涉及的内容仅适用于在无孔隙的催化剂表面发生的反应，如氨在铂丝表面上的氧化反应，烃类在铂丝上氨氧化生产 HCN，甲醇在无孔银催化剂上氧化生成甲醛等。对多孔催化剂，只适用于仅外表面具有催化活性情形^[1]。

为了定量地描述外部传质和传热对反应速率的影响，定义外部效率因子为：

$$\eta_e = \frac{\text{有外部传递影响的反应速率}}{\text{无外部传递影响的反应速率}} \quad (4.4)$$

下面分别就气相主体温度和催化剂外表面温度相等（气相和催化剂之间的温差可以不计）和不相等的情况，探讨对不同类型的反应，外部传递对反应结果的影响。

一、等温外部效率因子

相间质量传递和表面反应是一串联过程，在定态条件下，两者的速率必然相等，对于简单反应 $A \longrightarrow B$ 有：

$$k_g a (c_{Ab} - c_{As}) = k c_{As}^n = -r_A \quad (4.5)$$

式中 k_g 为气相传质系数， a 为单位体积催化剂的外表面积， k 为反应速

率常数。

由于存在传质阻力, $c_{As} < c_{Ab}$, 导致表面反应速率下降。只有当 $k_g a$ 足够大 ($c_{Ab} - c_{As}$) 趋近于零 即 $c_{As} = c_{Ab}$ 时, 表面速率达到最大值 kc_{Ab}^n 。相际传质的影响才可忽略。

对一级反应 式 (4.5) 中的 $n = 1$ 于是可解得:

$$c_{As} = \frac{c_{Ab}}{1 + \frac{k}{k_g a}} = \frac{c_{Ab}}{1 + Da} \quad (4.6)$$

式中, Da 为第二 Damköhler 数 (Damköhler 在反应器分析中曾提出过三个量纲为一的数, 但以此量纲为一的数运用最多, 故常被简称为 Damköhler 数 本书从此通例) 对一级反应:

$$Da = \frac{k}{k_g a} = \frac{kc_{Ab}}{k_g a (c_{Ab} - 0)} \quad (4.7)$$

上式中分子表示表面浓度等于主体浓度时的反应速率, 即本系统可能的最大反应速率, 分母表示表面浓度为零时的传质速率, 即本系统可能的最大传质速率。这里引入可能的最大速率, 是为了用这些极限的情况进行比较, 以获得速率控制步骤的定量判据。可能的最大反应速率是指可能出现的最高反应物浓度下得到的反应速率, 而可能的最高反应物浓度为 c_{Ab} , 可能的最大传质速率, 是指反应物在催化剂表面浓度为零, 传质推动力最大时的传质速率。Damköhler 数的物理意义即为可能的最大反应速率和最大传质速率之比。于是, 对 n 级反应可得:

$$Da = \frac{kc_{Ab}^n}{k_g a (c_{Ab} - 0)} = \frac{kc_{Ab}^{n-1}}{k_g a} \quad (4.8)$$

Da 也可视为外部扩散时间 t_{De} 和特征反应时间 t_r 之比:

$$Da = \frac{t_{De}}{t_r} \quad (4.9)$$

t_{De} 为外部扩散时间, 表示以最大传质速率将主体浓度为 c_{Ab} 的反应物全部传递到催化剂外表面所需的时间:

$$t_{De} = \frac{c_{Ab}}{k_g a c_{Ab}} = \frac{1}{k_g a} \quad (4.10)$$

与第二章中用以表述均相反应进行程度的 Da 类同 此处的 Da 亦反映了两个特征时间的相对关系。所不同的仅是, 这里是以外部扩散时

间代替了反应（停留）时间。反应工程的核心问题是反应速率（选择性的实质也只是主、副反应速率之比）以及反应速率与各种传递过程速率之比。特征时间则为比较各种过程的速率提供了一个共同的基准。例如， Da_1 为反应（停留）时间和特征反应时间之比，本节讨论的 Da 为外部扩散时间和特征反应时间之比，及上一章提出的 Péclet 数为代表返混大小的有效扩散时间 t_D 和物料的平均停留时间 τ 之比，这些量纲为一的实质都是不同过程速率的相对大小。在后续章节中还将看到其他各种量纲为一数皆具有类似的物理意义。

Da 小表示极限反应速率小或外部扩散时间短，主体浓度和表面浓度接近，系统的行为接近均相反应系统，当 Da 趋近 0 时 表面浓度 c_{As} 趋近气相主体浓度 c_{Ab} ，表示反应十分缓慢，化学反应为过程的控制因素；反之， Da 大表示极限反应速率大或外部扩散时间长，反应远较传质快速，主体浓度和表面浓度的差别大，系统的行为充分表现出非均相的特点，当 Da 趋近无穷大时，表面浓度趋近于零，表观反应速率完全取决于传质速率。

在等温条件下，采用幂函数型动力学方程，外部效率因子可表示为：

$$\eta_e = \frac{k c_{As}^n}{k c_{Ab}^n} = \left(\frac{c_{As}}{c_{Ab}} \right)^n \quad (4.11)$$

对一级反应由式 (4.6) 不难得到：

$$\eta_e = \frac{k c_{Ab} / (1 + Da)}{k c_{Ab}} = \frac{1}{1 + Da} \quad (4.12)$$

对非一级反应，外部效率因子 η_e 和 Da 的关系可通过如下推导得到。由式 (4.5) 得：

$$k_g a \left(1 - \frac{c_{As}}{c_{Ab}} \right) = \frac{(-r_A)}{c_{Ab}}$$

$$1 - \frac{c_{As}}{c_{Ab}} = \frac{(-r_A)}{k_g a c_{Ab}} = \frac{(-r_A)}{(-r_{Ab})} \frac{(-r_{Ab})}{k_g a c_{Ab}} = \eta_e Da$$

所以：

$$\frac{c_{As}}{c_{Ab}} = 1 - \eta_e Da \quad (4.13)$$

于是 当 $n=2$ 时有：

$$\eta_e = \left(\frac{c_{As}}{c_{Ab}} \right)^2 = (1 - \eta_e Da)^2 = 1 - 2\eta_e Da + \eta_e^2 Da^2$$

求解上述一元二次方程得：

$$\begin{aligned}\eta_e &= \frac{2Da + 1 - \sqrt{(2Da + 1)^2 - 4Da}}{2Da^2} \\ &= \left[\frac{1}{2Da} (\sqrt{1 + 4Da} - 1) \right]^2\end{aligned}\quad (4.14)$$

用类似的方法可求得：

$$n = \frac{1}{2} \text{ 时,}$$

$$\eta_e = \frac{\sqrt{4 + Da^2} - Da}{2} \quad (4.15)$$

$$n = -1 \text{ 时,}$$

$$\eta_e = \frac{2}{1 + \sqrt{1 - 4Da}} \quad (4.16)$$

式 4.12 和式 4.14)~(4.16 被标绘在图 4.2 中^[2] 可见 反应级数愈高，相间传质对等温外部效率因子的影响就愈大。这和返混对不同级数的反应的影响是相似的。

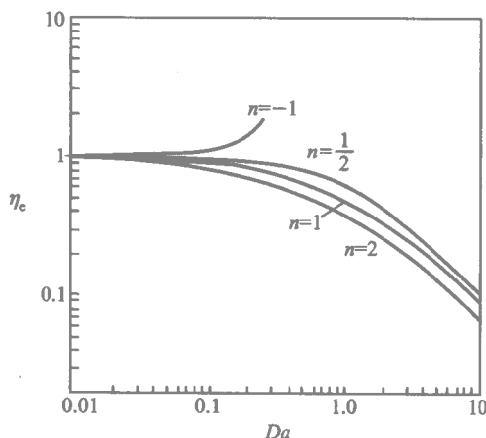


图 4.2 不同级数反应的等温外部效率因子

对于 $n = -1$ 的异常情况，需要作些进一步的说明。这时 η_e 随着 Da 的增加而增加，但 η_e 最大值为 2 这时 $Da = 1/4$ 当 $Da > 1/4$ 由式 (4.16) 可知效率因子无解。出现这种限制的原因是：根据负一级反应的定义

$$-r_A = \frac{k}{c_{As}}$$

可知,当 $c_{As} = 0$ 时上述定义无意义;又对 $n = -1$ 有:

$$Da = \frac{k}{c_{Ab}^2 k_g a}$$

$Da < 1/4$ 的限止,实际上表明负一级反应只可能在一定浓度条件

$\left(c_{Ab} > \sqrt{\frac{4k}{k_g a}}\right)$ 下存在。

一氧化碳在贵金属上的氧化反应常被作为负一级反应的例子。由第一章第三节知道,该反应只有在浓度较高时才表现为负一级,而当浓度很低时则为正一级。

根据上面所述,外部效率因子 η_e 是 Da 的函数而在 Da 中包含了本征反应速率常数 k 。因此,只有当 k 已知时,才能计算 Da 和 η_e 对外部传质的影响作出判断。

但更常遇到的是通过实验测定一定气相主体浓度 c_{Ab} 下的表观反应速率 $(-r_A)$,并将它们之间的关系表示为:

$$(-r_A) = k_a f(c_{Ab})$$

式中 k_a 称为表观反应速率常数。在这种情况下,本征速率常数 k 是未知的,因而无法通过上述途径估计外部传质对反应的影响。而若将 η_e 表示为 $\eta_e Da$ 的函数,这一困难将可避免。

利用外部效率因子 η_e ,表观反应速率与气相主体浓度的关系可表示为:

$$(-r_A) = \eta_e k c_{Ab}^n$$

又有:

$$\eta_e Da = \eta_e \frac{k c_{Ab}^n}{k_g a c_{Ab}} = \frac{(-r_A)}{k_g a c_{Ab}} \quad (4.17)$$

可见, $\eta_e Da$ 可以根据实验测定的 $(-r_A)$ 和 c_{Ab} 计算,因此被称为可观察参数。相应地, Da 被称为不可观察参数。不同反应级数时 $\eta_e Da$ 和 η_e 的关系,不难由式 (4.12) 和式 (4.14) ~ (4.16) 得到并已被标绘在图 4.3 中^[1]。

十分明显,当过程由外扩散控制时,表观速率对于主体浓度呈一级关系,由传质速率决定,表观活化能很小,可视作接近零。如为反应控制,则

表观动力学与本征动力学一致。

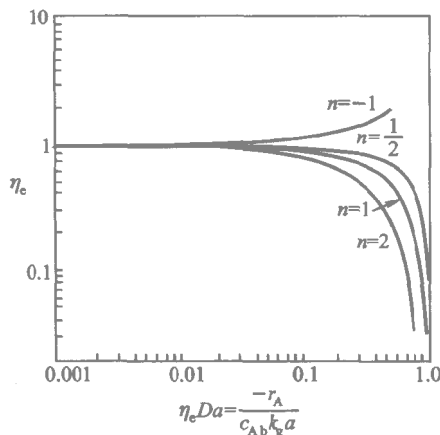


图 4.3 不同级数反应的等温外部效率因子和 $\eta_e Da$ 的关系

例 4-1 在 Ni 催化剂上进行苯加氢反应生成环己烷，催化剂为球形颗粒 $d_p = 10 \text{ mm}$ ，颗粒堆积密度 $\rho_B = 0.6 \text{ g/cm}^3$ ，颗粒真密度 $\rho_s = 0.9 \text{ g/cm}^3$ ，反应混合物组成（摩尔分数）为苯 1.2%、氢 92%、环己烷 6.8%。由于氢大大过量，此反应可认为系对苯的一级反应。已知反应温度为 180°C 压力为 0.1 MPa （绝压）反应混合物流过反应器截面积的质量流量 $F = 1000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。气体混合物粘度 $\mu = 1.16 \times 10^{-5} \frac{\text{N} \cdot \text{s}}{\text{m}^2}$ 。气体混合物 $Sc = 0.75$ 。实测反应速率 $(-r_A) = 0.0153 \text{ mol 苯}/(\text{gcat} \cdot \text{h})$ 。设气相主体和催化剂外表面温度相等，试计算催化剂外表面苯的浓度和外部效率因子。传质系数关联式为：

$$j_D = \frac{k_g \rho}{F} Sc^{\frac{2}{3}} = \frac{0.725}{Re^{0.41} - 0.15}$$

解：反应混合物的平均相对分子质量为

$$\overline{M}_r = 0.012 \times 78 + 0.92 \times 2 + 0.068 \times 84 = 8.5$$

利用理想气体状态方程计算气相反应混合物的密度

$$\rho = \frac{p \overline{M}_r}{RT} = \frac{1 \times 8.5}{0.08205 \times (273 + 180)} = 0.228 \text{ kg/m}^3$$

以颗粒直径为特征尺寸的流动雷诺数为：

$$Re = \frac{d_p F}{\mu} = \frac{0.01 \times 1000 / 3600}{1.16 \times 10^{-5}} = 239$$

于是：

$$j_D = \frac{k_g \rho}{F} Sc^{\frac{2}{3}} = \frac{0.725}{Re^{0.41} - 0.15} = \frac{0.725}{239^{0.41} - 0.15} = 0.078$$

气膜传质系数

$$k_g = \frac{j_D F}{\rho Sc^{\frac{2}{3}}} = \frac{0.078 \times 1000 / 3600}{0.228 \times 0.75^{\frac{2}{3}}} = 0.115 \text{ m/s}$$

以单颗粒催化剂为基准，单位体积催化剂的反应速率为：

$$(-r_A) = \frac{0.0153 \times 9 \times 10^5}{3600} = 3.825 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$$

催化剂颗粒的比表面积为：

$$a = \frac{6}{d_p} = \frac{6}{0.01} = 600 \text{ m}^{-1}$$

气相主体中苯的浓度为：

$$c_{Ab} = \frac{228 \times 0.012}{8.5} = 0.321 \text{ mol}/\text{m}^3$$

由于

$$k_g a (c_{Ab} - c_{As}) = (-r_A)$$

因此，催化剂外表面苯浓度为：

$$c_{As} = c_{Ab} - \frac{(-r_A)}{k_g a} = 0.321 - \frac{3.825}{0.115 \times 600} = 0.266 \text{ mol}/\text{m}^3$$

等温条件下，外部效率因子为：

$$\eta_e = \frac{c_{As}}{c_{Ab}} = \frac{0.266}{0.321} = 0.827$$

二、非等温外部效率因子

气相主体和催化剂外表面温差不可忽略时，外部效率因子为：

$$\eta_e = \frac{k(T_s) c_{As}^n}{k(T_b) c_{Ab}^n} = \frac{k(T_s)}{k(T_b)} \left(\frac{c_{As}}{c_{Ab}} \right)^n \quad (4.18)$$

将式(4.13)代入上式得：

$$\eta_e = \frac{k(T_s)}{k(T_b)} (1 - \eta_e Da)^n \quad (4.19)$$

将温度 T_s 和 T_b 下的反应速率常数之比用量纲为一参数表示：

$$\begin{aligned}
 \frac{k(T_s)}{k(T_b)} &= \frac{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right)}{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_b}\right)} \\
 &= \exp\left[-\frac{E}{RT_b} \left(\frac{T_b}{T_s} - 1\right)\right] \quad (4.20) \\
 &= \exp\left[-\epsilon \left(\frac{1}{\theta} - 1\right)\right]
 \end{aligned}$$

式中, $\epsilon = \frac{E}{RT_b}$, 为量纲为一活化能, $\theta = \frac{T_s}{T_b}$, 为量纲为一表面温度。要得到非等温条件下的外部效率因子, 必须将量纲为一表面温度 θ 和可观察参数 $\eta_e Da$ 联系起来, 利用传热、传质类似律可解决此问题。

在定态条件下, 催化剂和气相主体间对流传递的热量必等于催化剂表面反应放出或吸收的热量:

$$ha(T_s - T_b) = (-\Delta H)(-r_A) \quad (4.21)$$

上式两边除以 $k_g ac_{Ab} T_b$ 得:

$$\frac{ha(T_s - T_b)}{k_g ac_{Ab} T_b} = \frac{(-\Delta H)(-r_A)}{k_g ac_{Ab} T_b}$$

整理后有

$$\frac{h}{k_g c_{Ab}} \left(\frac{T_s}{T_b} - 1 \right) = \frac{(-\Delta H)}{T_b} \frac{(-r_A)}{k_g ac_{Ab}} = \frac{(-\Delta H)}{T_b} \eta_e Da \quad (4.22)$$

引入传质 j 因子, $j_D = \frac{k_g}{u} Sc^{\frac{2}{3}}$, 和传热 j 因子, $j_H = \frac{h}{u \rho c_p} Pr^{\frac{2}{3}}$, 根据传热传质类似律 $j_D = j_H$ 于是有:

$$k_g Sc^{\frac{2}{3}} = \frac{h}{\rho c_p} Pr^{\frac{2}{3}}$$

即:

$$\frac{h}{k_g} = \rho c_p \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{\frac{2}{3}}$$

式中, $Sc = \frac{\mu}{\rho D}$, 为 Schmidt 数, 表示物系的扩散特性; $Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda}$, 为 Prandtl 数, 表示物系的传热特性。两量纲为一数定义中的 D 和 λ 分别为分子扩散系数和导热系数。

将上式代入式 4.22 得:

$$\frac{\rho c_p}{c_{Ab}} \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{\frac{2}{3}} (\theta - 1) = \frac{(-\Delta H)}{T_b} \eta_e Da$$

移项并整理得：

$$(\theta - 1) = \frac{(-\Delta H) c_{Ab}}{\rho c_p T_b} \left(\frac{Pr}{Sc} \right)^{\frac{2}{3}} \eta_e Da$$

令 $\beta = \frac{(-\Delta H) c_{Ab}}{\rho c_p T_b} = \frac{\Delta T_{ad}}{T_b}$ ，称为量纲为一绝热温升； $Le = \frac{Sc}{Pr} = \frac{\lambda}{c_p \rho D}$ ，称为 Lewis 数，于是上式可改写为：

$$(\theta - 1) = \beta (Le)^{-\frac{2}{3}} \eta_e Da$$

当 $\eta_e Da = 1$ 时，量纲为一外部温升达最大值 $\beta (Le)^{-\frac{2}{3}}$ ，令其为 $\bar{\beta}_{ex}$ ，于是有：

$$(\theta - 1) = \beta_{ex} \eta_e Da$$

即：

$$\theta = 1 + \beta_{ex} \eta_e Da \quad (4.23)$$

将式 (4.23) 代入式 (4.20) 和 (4.19)，可得非等温外部效率因子 η_e 和可观察参数 $\eta_e Da$ 的关系为：

$$\eta_e = (1 - \eta_e Da)^n \exp \left[-\epsilon \left(\frac{1}{1 + \bar{\beta}_{ex} \eta_e Da} - 1 \right) \right] \quad (4.24)$$

可见，非等温外部效率因子为量纲为一活化能 ϵ 、最大量纲为一外部温升 $\bar{\beta}_{ex}$ 和可观察参数 $\eta_e Da$ 的函数，它们分别反映了活化能、反应热效应和外部传质阻力对外部效率因子的影响。对不同级数的反应， η_e 和这些参数的关系被标绘在图 4.4～图 4.6^[3] 中。

从这些图中可看到非等温外部效率因子的某些特征：

- (1) 本征反应级数越高，传质限止对反应速率的影响越大（图 4.4）；
- (2) 对负级数反应，外部效率因子将始终大于 1（图 4.4）；
- (3) 对放热反应 ($\beta_{ex} > 0$) 由于 $T_s > T_b$ ， η_e 可能大于 1；对吸热反应 ($\beta_{ex} < 0$)， η_e 不可能大于 1，且由于 $T_s < T_b$ ， η_e 将小于等温情况（图 4.5～4.6）；

(4) 量纲为一活化能 ϵ 对 η_e 的影响比量纲为一外部温升 $\bar{\beta}_{ex}$ 更敏感（图 4.5～4.6）。

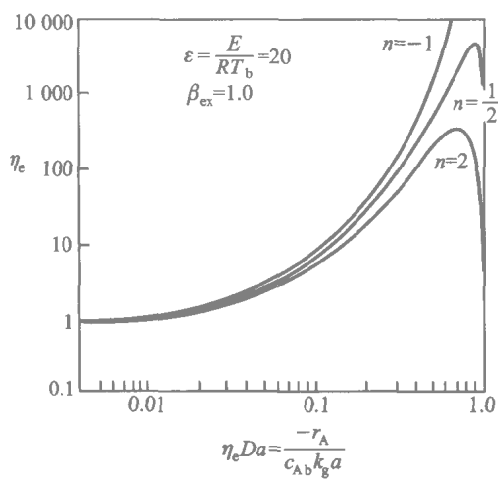


图 4.4 非等温外部效率因子和可观察参数 $\eta_e Da$ 的关系（非一级反应）

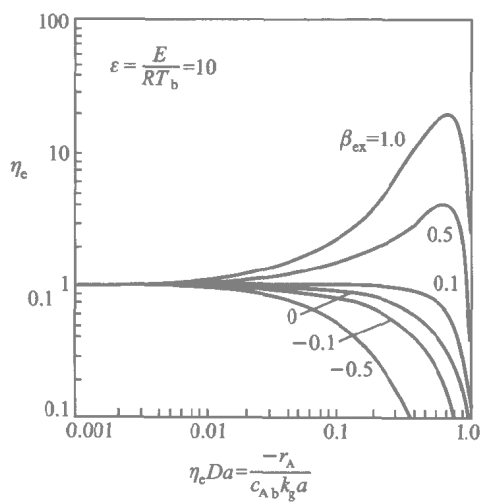


图 4.5 非等温外部效率因子和可观察参数 $\eta_e Da$ 的关系（一级反应 $\epsilon = 10$ ）

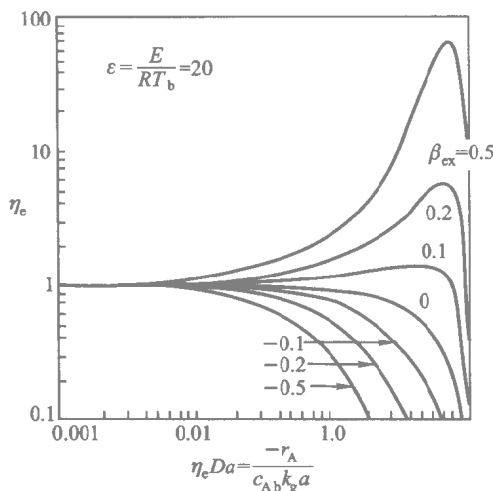


图 4.6 非等温外部效率因子和可观察参数 $\eta_e Da$ 的关系 (一级反应, $\varepsilon = 20$)

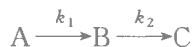
三、外部传递对复杂反应选择性的影响

以上讨论均限于简单反应,故外部传递的影响仅涉及反应速率。对于复杂反应,外部传递不仅影响反应速率,而且影响反应的选择性,下面仍按等温情况和非等温情况进行讨论。

1. 等温条件下外部传质对选择性的影响

(1) 串联反应

考虑如下串联反应:



设两个反应均为一级反应,且各组分的传质系数相等

$$(k_g a)_A = (k_g a)_B = (k_g a)_C$$

设反应仅在催化剂外表面进行,在定态条件下,各组分的反应量和传递量相等 故有:

$$\text{组分 A: } k_g a (c_{Ab} - c_{As}) = k_1 c_{As} \quad (4.25)$$

$$\text{组分 B: } k_g a (c_{Bs} - c_{Bb}) = k_1 c_{As} - k_2 c_{Bs} \quad (4.26)$$

$$\text{组分 C: } k_g a (c_{Cs} - c_{Cb}) = k_2 c_{Bs} \quad (4.27)$$

由式 (4.25) 可得:

$$c_{As} = \frac{c_{Ab}}{1 + Da_1} \quad (4.28)$$

式中, $Da_1 = \frac{k_1}{k_g a}$ 。

将式 (4.28) 代入式 (4.26) 可求得:

$$c_{Bs} = \frac{Da_1 c_{Ab}}{(1 + Da_1)(1 + Da_2)} + \frac{c_{Bb}}{1 + Da_2} \quad (4.29)$$

式中, $Da_2 = \frac{k_2}{k_g a}$ 。

因此, B 的产率为:

$$\begin{aligned} Y_B &= -\frac{dc_B}{dc_A} = \frac{k_1 c_{As} - k_2 c_{Bs}}{k_1 c_{As}} \\ &= 1 - \frac{Da_1}{K_0(1 + Da_2)} - \frac{c_{Bb}(1 + Da_1)}{K_0 c_{Ab}(1 + Da_2)} \end{aligned} \quad (4.30)$$

式中, $K_0 = \frac{k_1}{k_2}$, 故有 $\frac{Da_1}{K_0} = Da_2$, 于是上式可化简为:

$$Y_B = \frac{1}{1 + Da_2} - \frac{c_{Bb}(1 + Da_1)}{K_0 c_{Ab}(1 + Da_2)} \quad (4.31)$$

当 $Da_1 = Da_2 = 0$ 即过程为表面反应控制时, 式 (4.31) 变为:

$$Y_B = 1 - \frac{c_{Bb}}{K_0 c_{Ab}} \quad (4.32)$$

与均相反应的选择性计算式完全一致。

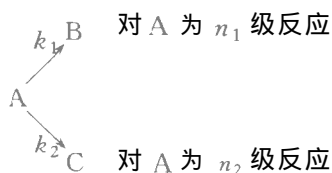
当 B 在气相主体中的浓度趋近零时, 式 (4.31) 变为:

$$Y_B = \frac{1}{1 + Da_2} \quad (4.33)$$

即 B 的产率仅取决于反应 2 的表面反应速率和组分 B 从催化剂表面逃逸的速率之比。当 Da_2 趋近零时, Y_B 接近 1; 当 Da_2 趋近无穷大时, Y_B 接近零。因此, 如欲使 A 全部变成 C (如汽车废气的催化燃烧) 应使过程处于扩散控制。如果 B 是需要的产物, 如萘氧化生产苯酐, 则应尽可能减小扩散阻力, 因为, 外扩散阻力恒降低产物 B 的选择性。

(2) 平行反应

设有平行反应



B 为所需要的产物。组分 B 和 C 的生成速率可分别表示为：

$$r_B = k_1 c_{As}^{n_1}$$

$$r_C = k_2 c_{As}^{n_2}$$

因此组分 B 和 C 生成速率之比（称为比选择性）为：

$$S_s = \frac{dc_B}{dc_C} = \frac{k_1 c_{As}^{n_1}}{k_2 c_{As}^{n_2}} = K_0 c_{As}^{n_1 - n_2} \quad (4.34)$$

如果外部传质阻力可忽略，即催化 外表面组分 A 的浓度等于气相主体浓度，则比选择性为：

$$S_b = K_0 c_{Ab}^{n_1 - n_2} \quad (4.35)$$

于是，外部传质阻力对比选择性的影响可表示为：

$$\frac{S_s}{S_b} = \left(\frac{c_{As}}{c_{Ab}} \right)^{n_1 - n_2} \quad (4.36)$$

因为 c_{As} 恒小于 c_{Ab} 所以由上式可知 当主反应级数 n_1 高于副反应级数 n_2 ，外部传质阻力将使比选择性降低；当主反应级数 n_1 低于副反应级数 n_2 ，外部传质阻力将使比选择性增高；当主反应级数 n_1 和副反应级数 n_2 相等时，外部传质阻力对比选择性无影响。

2. 非等温条件下外部传递对选择性的影响

在串联反应和平行反应的产率或比选择性表达式 (4.31)和 (4.34) 中都包含一个参数 $K_0 = \frac{k_1}{k_2}$ ，当气相主体温度和催化剂表面温度不相等时，产率或选择性将受这一参数的影响。根据 Arrhenius 公式 催化剂表面温度下和 气相主体温度下的反应速率常数的关系可表示为

$$k = k_b \exp \left[\epsilon \left(1 - \frac{1}{\theta} \right) \right]$$

式中 k_b 为气相主体温度下的反应速率常数，因此有：

$$K_0 = \frac{k_1}{k_2} = K_b \exp \left[(\epsilon_1 - \epsilon_2) \left(1 - \frac{1}{\theta} \right) \right] \quad (4.37)$$

式中 K_b 为气相主体温度下的 $\frac{k_1(T_b)}{k_2(T_b)}$ 。

在定态条件下，表面反应发热量（或吸热量） q 必等于相间传递热量：

$$q = ha(T_s - T_b) = haT_b(\theta - 1) \quad (4.38)$$

所以

$$\theta - 1 = \frac{q}{haT_b}$$

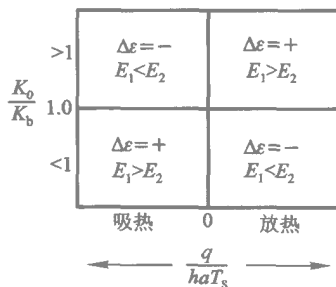
代入式 4.37 得：

$$K_0 = K_b \exp \left[(\epsilon_1 - \epsilon_2) \frac{q}{haT_s} \right] \quad (4.39)$$

可见，相间温差对串联反应和平行反应的产率或选择性的影响取决于 $\Delta\epsilon$

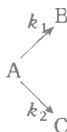
$= \epsilon_1 - \epsilon_2$ 和 $\frac{q}{haT_s}$ 。图 4.7 为 $\Delta\epsilon$ 和

$\frac{q}{haT_s}$ 不同情况下相间温差对 $\frac{K_0}{K_b}$ 的影响。



无论对串联反应还是平行反应， K_0 增大都有利于提高选择性，因此，由图 4.7 可见，对吸热反应 $T_s < T_b$ ，当 $E_1 < E_2$ 时选择性将改善，当 $E_1 > E_2$ 时选择性将变差；对放热反应， $T_s > T_b$ 当 $E_1 > E_2$ 时选择性将改善，当 $E_1 < E_2$ 时选择性将变差。

例 4-2 在固体催化剂上进行平行反应



主、副反应均为一级反应，主反应活化能 $E_1 = 83.6 \text{ kJ/mol}$ 副反应活化能 $E_2 = 125.4 \text{ kJ/mol}$ ，主副反应的反应热 $-\Delta H$ 均为 158.84 kJ/mol 。

现有组分 A 摩尔分数分别为 (1) 10% (2) 40% 的两种进料，当气相主体温度为 350°C 反应气体流量为 $800 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时，常压下进料 1) 的实测反应速率为 0.015

kmol/(kg 催化剂·h) 生成 目的产物 B 的选择性为 98%。在同样反应条件下,改用进料(2)时 试估计产物 B 的选择性。

用上述两种进料时,反应气体的物性数据均为: $\rho = 0.6 \text{ kg/m}^3$, $\mu = 0.1 \text{ kg/(m} \cdot \text{h)}$, $\lambda_g = 0.146 \text{ kJ/(m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C)}$, $c_p = 1.672 \text{ kJ/(kg} \cdot ^\circ\text{C)}$ 组分 A 的扩散系数 $D = 0.12 \text{ m}^2/\text{h}$ 。催化剂为 $d_p = 3 \text{ mm}$ 的圆球,密度 $\rho_s = 1280 \text{ kg/m}^3$ 。传热系数关联式为 $j_H =$

$$\frac{h}{Fc_p} Pr^{\frac{2}{3}} = \frac{1.10}{Re^{0.41} - 0.15}$$

解:在题述反应条件下,

$$Re = \frac{d_p F}{\mu} = \frac{3 \times 10^{-3} \times 800}{0.1} = 24$$

$$Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda_g} = \frac{1.672 \times 0.1}{0.146} = 1.14$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_g D} = \frac{0.1}{0.6 \times 0.12} = 1.39$$

$$j_D = \frac{0.725}{Re^{0.41} - 0.15} = 0.205$$

所以气相主体和催化剂外表面间的传质系数为:

$$k_g = \frac{j_D F}{\rho_g Sc^{\frac{2}{3}}} = \frac{0.205 \times 800}{0.6 \times 1.39^{\frac{2}{3}}} = 219.4 \text{ m/h}$$

$$j_H = \frac{1.1}{Re^{0.41} - 0.15} = 0.311$$

所以气相主体和催化剂外表面间的传热系数为:

$$h = \frac{j_H F c_p}{Pr^{\frac{2}{3}}} = \frac{0.311 \times 800 \times 1.672}{1.14^{\frac{2}{3}}} = 381.2 \text{ kJ/(m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C)}$$

催化剂比表面积

$$a = \frac{6}{d_p} = \frac{6}{3 \times 10^{-3}} = 2000 \text{ m}^2/\text{m}^3 = 1.56 \text{ m}^2/\text{kg}$$

进料(1)组分 A 的浓度

$$c_{Ag} = \frac{p_A}{RT} = \frac{0.1}{0.082 \times 623} = 1.96 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$$

气相主体和催化剂外表面间组分 A 的浓度差

$$\Delta c_{Ag} = \frac{(-r_A)}{k_g a} = \frac{0.015}{219.4 \times 1.56} = 4.38 \times 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$$

气膜传质阻力使催化剂外表面组分 A 浓度下降约 2.2%。

用进料(1)时气相主体和催化剂外表面间温度差

$$\Delta T = \frac{(-r_A)(-\Delta H)}{ha} = \frac{0.015 \times 158840}{381.2 \times 1.56} = 4^\circ\text{C}$$

设用进料(2)时反应速率为 $(-r_{A2})$, 催化剂外表面组分 A 浓度为 c_{As2} , 温度为

T_{s2} , 假设组分 A 主要由反应 1 消耗 则有:

$$(-r_{A2}) = \frac{0.015 \times c_{As2} \times \exp\left(-\frac{10\,000}{T_{s2}}\right)}{1.92 \times 10^{-3} \times \exp\left(-\frac{10\,000}{627.2}\right)}$$

$$c_{As2} = 7.84 \times 10^{-3} - \frac{(-r_{A2})}{219.4 \times 1.56}$$

$$T_{s2} = 623.2 + \frac{(-r_{A2}) \times 158\,840}{381.2 \times 1.56}$$

经迭代求解得到:

$$(-r_{A2}) = 0.29 \text{ kmol}/(\text{kgcat} \cdot \text{h})$$

$$c_{As2} = 6.99 \times 10^{-3} \text{ kmol}/\text{m}^3$$

$$T_{s2} = 700.7 \text{ K}$$

因为主、副反应均为一级反应, 所以影响选择性的因素仅为催化剂表面的温度。

对进料(1)有:

$$\left(\frac{dc_B}{dc_C}\right)_1 = \frac{k_{10} e^{-\frac{10\,000}{627.2}}}{k_{20} e^{-\frac{15\,000}{627.2}}} = \frac{0.98}{0.02} = 49$$

所以:

$$\frac{k_{10}}{k_{20}} = 0.0169$$

对进料(2)有:

$$\left(\frac{dc_B}{dc_C}\right)_2 = \frac{k_{10} e^{-\frac{10\,000}{700.7}}}{k_{20} e^{-\frac{15\,000}{700.7}}} = 0.0169 \times \frac{6.34 \times 10^{-7}}{5.05 \times 10^{-10}} = 21.2$$

所以组分 B 的选择性为 $\frac{21.2}{21.2+1} = 95.5\%$ 。可见, 对进料(1)和进料(2), 假设组分 A 主要由反应 1 消耗是可以接受的。

四、外部传递引起的催化剂颗粒的多重定态^[4]

这个问题和第二章中讨论的全混流反应器的多重定态是类似的。由式(4.21)可知, 对放热反应, 定态条件要求: 催化剂表面反应放出的热量等于对流传热热量。若反应为一级, 放热量可表示为:

$$q_g = k_0 e^{-\frac{E}{RT_s}} c_{As} (-\Delta H) \quad (4.40)$$

用式(4.6)替代上式中的 c_{As} 则有:

$$q_g = \frac{(-\Delta H) k_0 e^{-\frac{E}{RT_s}} c_{Ab}}{1 + \frac{k_0 e^{-\frac{E}{RT_s}}}{k_g a}} \quad (4.41)$$

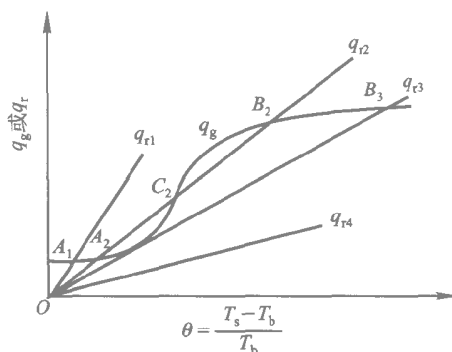


图 4.8 催化剂颗粒的多重定态

将 q_g 对 T_s 进行标绘, 也可得到一条 S 形曲线 如图 4.8 所示。随着 T_s 增大曲线趋于平坦, 这是由于外部传质限制了反应速率随温度的指数式增大而趋于一个极限。

移热量则可表示为:

$$q_r = h\alpha' (T_s - T_b) \quad (4.42)$$

可见 q_r 与 T_s 之间为线性关系, 如图 4.8 中的直线 $q_{r1}-q_{r4}$ 所示。 q_g 线与 q_r 线的交点即为定态点。当散热线为 q_{r1} 时, A_1 为惟一的定态点, 当颗粒初始温度高于或低于 A_1 所示温度时, 颗粒将被冷却或加热最终达到 A_1 。当散热线为 q_{r2} 时, 若催化剂初始温度低于 C_2 其最终温度将到达定态点 A_2 若催化剂初始温度高于 C_2 , 其最终温度将到达定态点 B_2 , 理论上点 C_2 也是一定态点, 但它是不稳定的。当散热线为 q_{r3} 时, B_3 是惟一的定态点, 此时放热线趋于平坦, 放热量 q_g 由扩散速率确定, 催化剂状态处于扩散控制区。而 A_1 、 A_2 所表示的催化剂状态则处于反应控制区。散热线 q_{r4} 则代表不稳定状态, 散热量恒小于放热量。固体颗粒的这种多重定态在气固相非催化反应中也可观察到, 这一类非均相反应过程将在第五节中讨论。

第三节 内部传递对气固相催化反应过程的影响

和上一节讨论的外部传递相似, 催化剂内部的传递过程同样会改变实际反应场所的浓度和温度, 从而影响反应结果。但又有其特殊性: 催化剂内部的传质、传热和化学反应之间, 既不是串联过程, 也不是平行

过程，而是传递和反应同时发生并交互影响的过程；② 外部传递的影响通常是在反应器开发阶段进行研究，内部传递的影响则应在催化剂开发阶段就进行研究，使催化剂的粒度、孔径大小和分布适应反应特征的要求，这类研究称为催化剂的工程设计，是研究内部传递影响的主要目的之一；③ 在工业固定床反应器中，由于气速较高，除某些速率极快的反应（如铂催化剂上的氨氧化反应）外，通常能排除外部传递的影响，但内部传递的影响，则因为工业固定床反应器中不能使用粒度过小的催化剂，通常必须考虑。

内部传递对反应速率的影响，通常用内部效率因子 η_i 表征，其定义为：

$$\eta_i = \frac{\text{催化剂颗粒的实际反应速率}}{\text{催化剂内部和外表面浓度温度相等时的反应速率}} \quad (4.43)$$

本节首先讨论催化剂内部等温条件下质量传递对内部效率因子的影响，然后讨论非等温条件下传质、传热对效率因子的影响和催化剂内部传递过程对复杂反应选择性的影响，最后介绍催化剂的工程设计。

一、等温条件下的内部效率因子^[5]

对不可逆反应 $A \rightarrow B$ ，要计算等温条件下的内部效率因子，需先确定催化剂颗粒内组分 A 的浓度分布。在由图 4.9 所示意的球形催化剂颗粒内取一半径为 r 厚度为 dr 的微元壳体。在定态条件下，扩散通量和扩散面积乘积对微元体积的导数必等于反应速率：

$$\text{反应速率} = \frac{d(\text{扩散通量} \times \text{扩散面积})}{dV_p} \quad (4.44)$$

在上述微元体内，扩散面积为 $4\pi r^2$ ，微元体积为 $4\pi r^2 dr$ 设组分 A 在催化剂微孔内的有效扩散系数为 D_e 则扩散通量和反应速率分别为 $D_e \frac{dc_A}{dr}$ 和 kc_A^n 代入式 (4.44) 有：

$$\frac{d\left[\left(D_e \frac{dc_A}{dr}\right) 4\pi r^2\right]}{4\pi r^2 dr} = kc_A^n \quad (4.45)$$

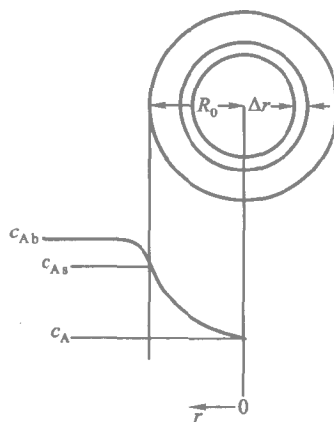


图 4.9 球形催化剂颗粒内反应物 A 的浓度分布

若 D_e 为常数, 可得:

$$D_e \left(\frac{d^2 c_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_A}{dr} \right) = kc_A^n \quad (4.46)$$

边界条件为:

$$\begin{aligned} r = R_0 \quad c_A &= c_{As} \\ r = 0 \quad \frac{dc_A}{dr} &= 0 \end{aligned}$$

令 $f = \frac{c_A}{c_{As}}, \rho = \frac{r}{R_0}$ 其中, c_{As} 为催化剂外表面反应物浓度, R_0 为催化剂颗粒半径 将式 (4.46) 变为量纲为一的式子:

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{df}{d\rho} = \frac{R_0^2 kc_{As}^{n-1}}{D_e} f^n \quad (4.47)$$

边界条件为:

$$\begin{aligned} \rho = 1 \quad f &= 1 \\ \rho = 0 \quad \frac{df}{d\rho} &= 0 \end{aligned}$$

令

$$\phi^2 = \frac{R_0^2 kc_{As}^{n-1}}{D_e} \quad (4.48)$$

ϕ 称为 Thiele 模数。Thiele 模数的物理意义为:

$$\phi^2 = \frac{R_0^2 kc_{As}^n}{D_e c_{As}} = \frac{\text{可能的最大反应速率}}{\text{可能的最大粒内传质速率}} \quad (4.49)$$

若令内部传质时间为:

$$t_{Di} = \frac{c_{As}}{(D_e/R_0^2) c_{As}} = \frac{R_0^2}{D_e} \quad (4.50)$$

则 Thiele 模数也可表示为内部传质时间和特征反应时间之比:

$$\phi^2 = \frac{t_{Di}}{t_r} \quad (4.51)$$

由 Thiele 模数的物理意义可见, ϕ 大表示最大反应速率大于最大内部传质速率, 内部传质影响大; ϕ 小表示最大反应速率小于最大内部传质

速率 内部传质影响小 在 $\phi = 0$ 的极限情况下，内部传质对反应没有影响。

再令 $f = \frac{z}{\rho}$ ，则式 (4.47) 可改写为：

$$\frac{d^2 z}{d\rho^2} = \phi^2 z^n \rho^{1-n} \quad (4.52)$$

对一级反应 $n = 1$ 则有：

$$\frac{d^2 z}{d\rho^2} = \phi^2 z \quad (4.53)$$

此方程为一二阶常微分方程，其通解为：

$$z = C_1 e^{\phi \rho} + C_2 e^{-\phi \rho} \quad (4.54)$$

式 (4.52) 的边界条件为：

$$\rho = 0 \text{ 处, } z = 0$$

和

$$\rho = 1 \text{ 处, } z = 1$$

利用第一个边界条件可得 $C_1 = -C_2$ 所以：

$$z = C_1 (e^{\phi \rho} - e^{-\phi \rho}) = 2C_1 \sinh(\phi \rho)$$

再利用第二个边界条件可得：

$$C_1 = \frac{1}{2 \sinh \phi}$$

因此有：

$$z = f\rho = \frac{\sinh(\phi \rho)}{\sinh \phi}$$

即：

$$c_A = c_{As} f = \frac{\sinh(\phi \rho)}{\rho \sinh \phi} c_{As} = \frac{R_0 \sinh\left(\frac{\phi r}{R_0}\right)}{r \sinh \phi} c_{As} \quad (4.55)$$

此即为颗粒内部的浓度分布方程，可标绘成图 4.9 下部的曲线。将式 (4.55) 对 r 求导得浓度梯度：

$$\frac{dc_A}{dr} = \frac{\left[r \phi \cosh\left(\frac{\phi r}{R_0}\right) - R_0 \sinh\left(\frac{\phi r}{R_0}\right) \right] c_{As}}{r^2 \sinh \phi} \quad (4.56)$$

把 $r = R_0$ 代入上式，可得催化剂外表面的浓度梯度：

$$\left(\frac{dc_A}{dr} \right)_{r=R_0} = \frac{\phi c_{As}}{R_0} \left(\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right) \quad (4.57)$$

在定态条件下，组分 A 扩散进入催化剂颗粒的速率，即存在内扩散影响时的反应速率为：

$$4\pi R_0^2 D_e \left(\frac{dc_A}{dr} \right)_{r=R_0} = 4\pi R_0 D_e \phi c_{As} \left(\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right) \quad (4.58)$$

若不存在内扩散影响，则整个催化剂颗粒内组分 A 的浓度均等于外表面浓度 c_{As} ，这时反应速率为：

$$r_{A0} = \frac{4}{3} \pi R_0^3 k c_{As}$$

由内部效率因子 η_i 的定义式 (4.43) 可知二者之比即为内部效率因子：

$$\eta_i = \frac{4\pi R_0 D_e \phi c_{As} \left(\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right)}{\frac{4}{3} \pi R_0^3 k c_{As}} = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right) \quad (4.59)$$

此即为球形催化剂颗粒进行一级不可逆反应时内部效率因子的计算式。用相似的方法可导出其他形状催化剂的内部效率因子计算式。当催化剂颗粒为无限长圆柱时，内部效率因子为：

$$\eta_i = \frac{2}{\phi} \frac{I_1(\phi)}{I_0(\phi)} \quad (4.60)$$

式中 I_0 及 I_1 分别表示零阶及一阶修正的第一类贝塞尔函数。

若催化剂为无限大薄片，内部效率因子为：

$$\eta_i = \frac{\tanh \phi}{\phi} \quad (4.61)$$

将式 (4.59)–(4.61) 标绘于图 4.10。由图可见，这三条曲线都具有渐近线，无限大薄片、无限长圆柱及圆球的渐近线方程分别为 $\eta_i = \frac{1}{\phi}$ ， $\eta_i = \frac{2}{\phi}$ 和 $\eta_i = \frac{3}{\phi}$ 。因此，这些曲线在双对数坐标图上的形状是相似的，只是所处的位置有所不同。

Aris^[6]注意到了这一点，提出可通过定义一新的修正 Thiele 模数：

$$\Phi = L_p \sqrt{\frac{k}{D_e}} \quad (4.62)$$

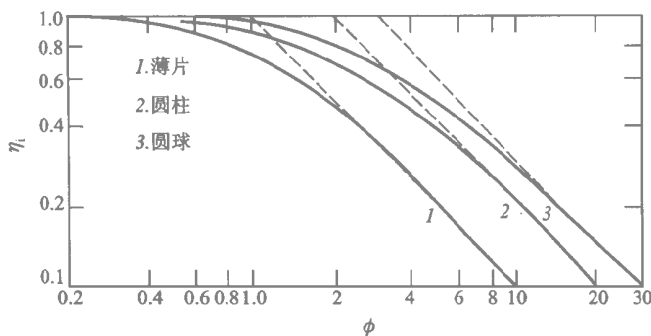


图 4.10 催化剂内部效率因子与 Thiele 模数 ϕ 的关系（一级反应）

将这些曲线统一起来。式中 L_p 为催化剂颗粒的特征尺寸，其定义为：

$$L_p = \frac{V_p}{S_p} \quad (4.63)$$

式中 V_p 为颗粒体积， S_p 为颗粒外表面积。因此，对球形颗粒有：

$$L_p = \frac{V_p}{S_p} = \frac{\frac{4}{3}\pi R_0^3}{4\pi R_0^2} = \frac{R_0}{3} \quad (4.64)$$

对无限长圆柱和无限大薄片， L_p 分别为 $\frac{R_0}{2}$ 和 R_0 。对无限大薄片 R_0 为薄片厚度的一半。

图 4.11 为内部效率因子与修正 Thiele 模数 Φ 的标绘。由图可见，不同形状催化剂的曲线几乎是重合的。 Φ 处于中间数值（ $0.4 < \Phi < 3$ ）时偏差最大，但也只有 10%~15%。从工程计算的角度来看，采用一个统一的计算式是完全可以接受的。

对球形颗粒，显然有：

$$\Phi = \frac{\phi}{3}$$

将此式代入式 4.59 可得：

$$\eta_i = \frac{1}{\Phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\Phi)} - \frac{1}{3\Phi} \right) \quad (4.65)$$

此式，常被作为普遍化的效率因子计算式，即使对不规则形状的催化剂，

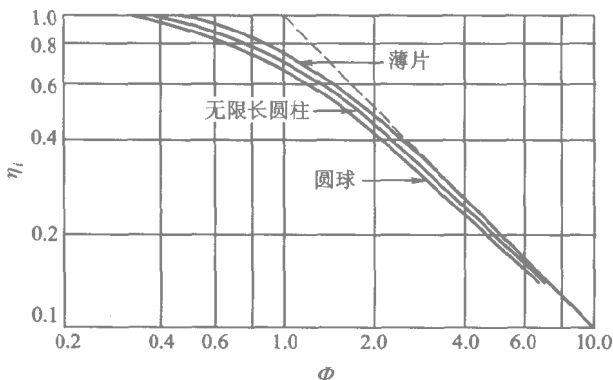


图 4.11 催化剂内部效率因子与修正 Thiele 模数 Φ 的关系（一级反应）

它也是适用的。

由图 4.11 可见修正 Thiele 模数 Φ 和内部效率因子 η_i 的关系可分为三个区域。当 $\Phi < 0.4$ 时, η_i 接近 1, 即在这一区域内颗粒内部传质对反应速率的影响可忽略, 表观动力学方程和本征动力学方程相近, 所以表观反应级数和本征反应级数接近, 表观活化能和本征活化能亦接近。当 $0.4 < \Phi < 3$ 时, 内扩散对反应速率的影响逐渐显现。而当 $\Phi > 3$ 时, 内扩散对反应速率有严重影响, 在双对数坐标图中, $\eta_i - \Phi$ 曲线的这一部分已成为直线。由于 Φ 足够大时 $\tanh(3\Phi)$ 趋近 1 因此由式 (4.65) 可得这时 η_i 和 Φ 有如下关系

$$\eta_i = \frac{1}{\Phi} \quad (4.66)$$

此时表观反应速率可表示为：

$$(-r_A)_{\text{obs}} = \eta_i k c_{As}^n = \frac{1}{\Phi} k c_{As}^n \quad (4.67)$$

将修正 Thiele 模数 Φ 的定义式 $\Phi = L_p \sqrt{\frac{k c_{As}^{n-1}}{D_e}}$ 代入, 则表观反应速率为：

$$(-r_A)_{\text{obs}} = \frac{\sqrt{k D_e}}{L_p} c_{As}^{\frac{n+1}{2}} = k_a c_{As}^{\frac{n+1}{2}} \quad (4.68)$$

可见, 这时表观反应速率常数和表观反应级数分别为：

$$k_a = \frac{\sqrt{k D_e}}{L_p} \quad (4.69)$$

$$n_a = \frac{n+1}{2} \quad (4.70)$$

若反应速率常数和有效扩散系数与温度的关系均服从 Arrhenius 方程 即有：

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

和

$$D_e = D_{e0} e^{-\frac{E_D}{RT}}$$

将此两式代入式 (4.69) 可得表观反应速率常数与温度的关系为：

$$k_a = \frac{\sqrt{k_0 D_{e0}}}{L_p} e^{-\frac{(E+E_D)}{2RT}} \quad (4.71)$$

可见，表观活化能为反应活化能 E 和扩散活化能 E_D 的算术平均值：

$$E_a = \frac{1}{2}(E + E_D) \quad (4.72)$$

由上所述可知，可根据修正的 Thiele 模数 Φ 的大小来判别内部传质的影响程度，但此时也会遇到和用 Damköhler 数 Da 来判别外部传质的影响程度时类似的困难：反应速率常数 k 往往是未知的。这一困难也可通过定义一可观察参数来克服。根据内部效率因子的定义，反应速率常数 k 可用实测的表观反应速率表示为：

$$k = \frac{(-r_A)_{\text{obs}}}{\eta_i c_{As}^2} \quad (4.73)$$

将此式代入式 4.62 得：

$$\Phi = L_p \sqrt{\frac{(-r_A)_{\text{obs}}}{\eta_i c_{As} D_e}}$$

将上式两边平方可得：

$$\Phi^2 \eta_i = \frac{L_p^2 (-r_A)_{\text{obs}}}{c_{As} D_e} \quad (4.74)$$

此式右边均为可观察变量。当 $\Phi < 0.4$ 时, $\eta_i \approx 1$, $\Phi^2 \eta_i < 0.16$ 表明内部传质对反应速率无明显影响。当 $\Phi > 3$ 时, $\eta_i = \frac{1}{\Phi}$, $\Phi^2 \eta_i > 3$ 表明内部传质对反应速率有严重影响。当 $\Phi^2 \eta_i$ 介于 0.16 和 3 之间时 则表明内

部传质对反应速率有影响，但尚不严重。

例 4-3 一微分固定床催化反应器被用于研究 α 甲基苯乙烯加氢生成异丙苯的反应，仅含溶解氢的 α 甲基苯乙烯被送入 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂床层。在整个反应器中 H_2 在液相中的浓度可视为恒定，其值为 $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3$ 。反应器定态操作，其温度为 40.6°C 。

用两种不同粒度的催化剂，在不同液相流率下测得的反应速率数据列于下表

$q_V/\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$r/10^{-6} \text{ mol} \cdot (\text{gcat} \cdot \text{s})^{-1}$	
	$d_p = 0.054 \text{ cm}$	$d_p = 0.162 \text{ cm}$
2.5		0.65
3.0	1.49	
5.0	1.56	0.72
8.0	1.66	0.80
10.0	1.70	0.82
11.5		0.85
12.5	1.80	
15.0	1.90	0.95
25.0	1.94	1.02
30.0		1.01

在实验条件下，反应速率对 H_2 为一级。根据上述数据计算内部效率因子、本征反应速率常数及 H_2 在充满液体的催化剂孔道中的有效扩散系数。

解：由实验数据可见，反应速率随液相流率的增加而增加，在相同液相流率下，小颗粒催化剂的反应速率大于大颗粒催化剂，说明催化剂颗粒内部传质和外部传质对反应均有影响。因此，在实验条件下有：

$$(-r_H) = \eta_i k_i c_{\text{H}_2} = k_1 a (c_{\text{Hb}} - c_{\text{H}_2}) \quad (\text{A})$$

由上式可得：

$$c_{\text{H}_2} = \frac{k_1 a c_{\text{Hb}}}{\eta_i k_i + k_1 a}$$

因此：

$$(-r_H) = \frac{\eta_i k_i k_1 a c_{\text{Hb}}}{\eta_i k_i + k_1 a} = \frac{c_{\text{Hb}}}{\frac{1}{\eta_i k_i} + \frac{1}{k_1 a}}$$

或

$$\frac{c_{\text{Hb}}}{(-r_H)} = \frac{1}{\eta_i k_i} + \frac{1}{k_1 a} \quad (\text{B})$$

因为 $\eta_i k_i$ 与液相流量无关，而 $k_1 a$ 则受液相流量影响，所以根据式 (B)，可利用表列实验数据对内部传递和外部传递的影响进行分离，分别估算 $\eta_i k_i$ 和 $k_1 a$ 。由两

种不同粒径催化剂的 $\eta_i k_i$ 值又可去计算 η_i 和 k_i 。由 Dwivedi 和 Upadhyay 的传质 j 因子关联式

$$j_D = \frac{k_1 \rho}{q_V} \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{0.458}{\epsilon_B} \left(\frac{d_p q_V}{\mu} \right)^b$$

可知 $k_1 a$ 正比于 $\left(\frac{d_p q_V}{\mu} \right)^b$ 或 q_V^b 当 d_p 一定时式 (B) 可改写成 :

$$\frac{c_{Hb}}{r_H} = \frac{1}{\eta_i k_i} + \frac{A}{q_V^b} \quad (C)$$

对同一粒径的催化剂颗粒, A 是常数。所以式 (C) 表明 $\frac{c_{Hb}}{r_H}$ 与 q_V^{-b} 标绘应为一直线。

当 $q_V^{-b} = 0$ 时, 其截距为 $\frac{1}{\eta_i k_i}$ 。 b 需根据实验数据通过拟合确定。对表列的实验数

据 当 $b = 0.3$ 时, $\frac{c_{Hb}}{r_H}$ 对 q_V^{-b} 标绘成直线 如图 4.12 所示。对 $d_p = 0.054$ cm 的颗粒,

其截距 $\frac{1}{\eta_i k_i} = 0.77$, 对 $d_p = 0.162$ cm 的颗粒 其截距 $\frac{1}{\eta_i k_i} = 1.32$ 。

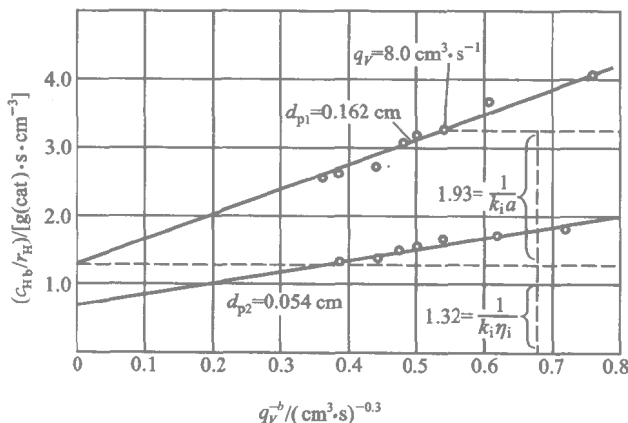


图 4.12 外部传质对 α 甲基苯乙烯加氢表观反应速率的影响

因为对两种颗粒 k_i 是相同的, 由两直线截距的比值可得 :

$$\frac{\eta_{i1}}{\eta_{i2}} = \frac{(\eta_{i2} k_i)^{-1}}{(\eta_{i1} k_i)^{-1}} = \frac{1.32}{0.77} = 1.71$$

两种颗粒 Φ 的比值为 :

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \frac{d_{p1}}{d_{p2}} = \frac{0.054}{0.162} = 0.333$$

利用此两比值和 η_i 与 Φ 的关系可求得 :

$$\eta_{i1} = 0.88 \quad \Phi_1 = 0.58$$

$$\eta_{i2} = 0.51 \quad \Phi_2 = 1.63$$

由 $\frac{1}{\eta_{i1} k_i} = 0.77$ 可求得：

$$k_i = \frac{1}{0.88 \times 0.77} = 1.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{g} \cdot \text{s}}$$

颗粒内有效扩散系数可根据 Φ 的定义计算：

$$\Phi_1 = \frac{d_{p1}}{6} \sqrt{\frac{k_i \rho}{D_e}} = 0.58$$

催化剂颗粒密度： $\rho_p = 1.53 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ 。于是：

$$D_e = 5.5 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

二、非等温条件下的内部效率因子

当反应热效应较大、催化剂导热系数又较小时，在催化剂颗粒内部，除了存在传质阻力引起的浓度分布外，还会存在传热阻力引起的温度分布。这时内部效率因子的计算将比等温条件下复杂得多。为了解决这一问题，先仿照式 (4.45)，建立定态条件下催化剂颗粒内的热量衡算方程：

$$\frac{d \left[-\lambda \left(\frac{dT}{dr} \right) 4\pi r^2 \right]}{4\pi r^2 dr} = kc_A^n (-\Delta H) \quad (4.75)$$

稍加整理，式 (4.45) 和 (4.75) 可分别写成：

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 D_e \frac{dc_A}{dr} \right) = kc_A^n \quad (4.76)$$

和

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \lambda \frac{dT}{dr} \right) = -kc_A^n (-\Delta H) \quad (4.77)$$

式中 λ 为催化剂的有效导热系数。

必须联立求解上两式，才能得到方程的通解，由于方程的非线性性质，一般说来这是很难实现的。然而即使不能得到上述方程的通解，我们还是能从中得到一些有用的信息。

将式 (4.77) 除以式 (4.76) 整理后得：

$$-\lambda \frac{dT}{dr} = D_e (-\Delta H) \frac{dc_A}{dr} \quad (4.78)$$

设 λ 和 D_e 均不随温度和组成而变, 积分上式可得:

$$T - T_s = \frac{-D_e(-\Delta H)}{\lambda}(c_A - c_{As}) \quad (4.79)$$

上式表示催化剂颗粒内部温度和组成的关系, 当完全反应, 即 $c_A = 0$ 时催化剂内部和表面温差达到最大:

$$(T - T_s)_{\max} = \frac{D_e(-\Delta H)c_{As}}{\lambda} \quad (4.80)$$

最大温差和表面温度之比被定义为发热函数:

$$\beta_{in} = \frac{(T - T_s)_{\max}}{T_s} = \frac{D_e(-\Delta H)c_{As}}{\lambda T_s} \quad (4.81)$$

在非等温条件下计算内部效率因子必须先联立求解微分方程式 (4.76) 和 (4.77) 得到催化剂内部的浓度分布和温度分布。这只能借助数值方法求解。为了使数值计算的结果具有通用性, 先将式 (4.76) 和 (4.77) 变为量纲为一的形式。对一级反应, 若 λ 和 D_e 可视为常数, 式 (4.76) 和 (4.77) 可改写为:

$$D_e \left(\frac{d^2 c_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_A}{dr} \right) = k(T)c_A \quad (4.82)$$

和

$$\lambda \left(\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} \right) = -k(T)c_A(-\Delta H) \quad (4.83)$$

令 $f = \frac{c_A}{c_{As}}$, $\rho = \frac{r}{R_0}$, $\theta = \frac{T}{T_s}$, $\epsilon = \frac{E}{RT_s}$ 式 (4.82) 和 (4.83) 可用量纲为一形式表示为:

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{df}{d\rho} = \frac{R_0^2 k_0 e^{-\frac{E}{RT_s}}}{D_e} f \exp \left[\epsilon \left(1 - \frac{1}{\theta} \right) \right] \quad (4.84)$$

$$\frac{d^2 \theta}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d\theta}{d\rho} = - \frac{(-\Delta H) D_e c_{As}}{\lambda T_s} \frac{R_0^2 k_0 e^{-\frac{E}{RT_s}}}{D_e} f \exp \left[\epsilon \left(1 - \frac{1}{\theta} \right) \right] \quad (4.85)$$

根据量纲为一数群 ϕ 、 β_{in} 的定义, 即有:

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{df}{d\rho} = \phi^2 f \exp \left[\epsilon \left(1 - \frac{1}{\theta} \right) \right] \quad (4.86)$$

$$\frac{d^2\theta}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d\theta}{d\rho} = -\beta_{in}\phi^2 f \exp\left[\epsilon\left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right] \quad (4.87)$$

由上式可见,在非等温条件下,催化剂颗粒内的浓度分布和温度分布是 ν_{in} 、 ρ_{in} 和 ϵ 三个量纲为一参数的函数。因此,非等温条件下的内部效率因子也是这三个参数的函数。图 4.13 系根据数值算结果标绘的在球形催化剂上进行一级不可逆反应,当 $\epsilon = 20$ 时,内部效率因子 η_i 和发热函数 β_{in} 和 Thiele 模数 ϕ 的关系。 ϵ 等于其它数值时的类似的图可以在文献^[7]中找到。

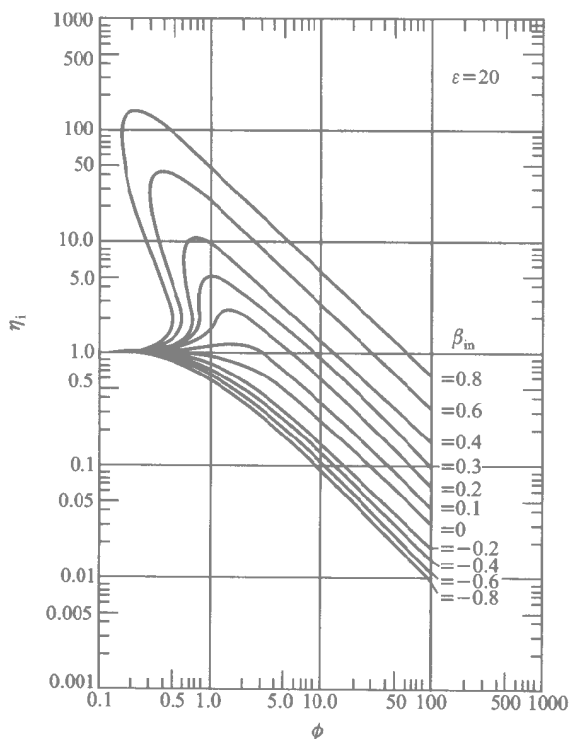


图 4.13 球形催化剂的非等温内部效率因子

由图 4.13 可见,当 $\beta_{in} > 0$,即在催化剂上进行放热反应时,内部效率因子可能大于 1。出现这种情况是因为进行放热反应时,催化剂内部温度高于表面温度,温度升高使反应加速的效应超过了浓度降低使反应减慢的效应。 ρ_{in} 越大表明颗粒内部与外表面的温差也越大,所以在相同 Thiele 模数 ϕ 下,内部效率因子也越大。而对 $\beta_{in} < 0$ 的吸热反应,由于催

化剂内部温度低于表面温度，效率因子将小于等温情况的效率因子。图中 $\beta_{in}=0$ 的曲线即表示等温情况。

图 4.13 中另一个使人感兴趣的现象是：当 β_{in} 较大而 ϕ 较小时，同一个 ϕ 值可能有三个不同的 η_i 值，这也是一种多态现象。研究表明，最高和最低 η_i 值代表的催化剂状态是稳定的，中间 η_i 值代表不稳定态，实际上并不能达到这种状态。需要说明的是，对大多数工业上有实际意义的气固相催化反应， β_{in} 值通常小于 0.1，因此催化剂内部传热可能引起的多态，其主要意义是在理论研究上。通常的情形是，气固相催化反应的主要温差出现在催化剂的外部，而浓度差常出现在催化剂的内部。其原因是催化剂的细孔很大程度地限制了扩散，而对传热的限制却要小得多。

例 4-4 在球形催化剂上进行一级不可逆反应 $A \rightarrow R$ 。气相温度为 337°C ，压力为 0.1 MPa，组分 A 的摩尔分数为 5%。催化剂粒径 $d_p = 2.4\text{ mm}$ ，有效导热系数 $\lambda = 5.02 \times 10^{-3}\text{ J}/(\text{s} \cdot \text{cm} \cdot ^\circ\text{C})$ ，组分 A 在颗粒内的有效扩散系数 $D_e = 0.15\text{ cm}^2/\text{s}$ ，外部传质系数 $k_g = 30\text{ cm/s}$ ，外部传热系数 $h = 4.18 \times 10^{-3}\text{ J}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ ，反应热 $(-\Delta H) = 48\,070\text{ J/mol}$ ，实测表观反应速率 $(-r_A)_{\text{obs}} = 2.77 \times 10^{-5}\text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ 。请回答

- (1) 外部传质阻力对反应速率有无影响？
- (2) 内部传质阻力对反应速率有无影响？
- (3) 催化剂颗粒内的最大温差为多少？
- (4) 气相主体与催化剂颗粒外表面的温差为多少？

解：(1) 组分 A 在气相主体的浓度为：

$$c_{Ab} = \frac{P_A}{RT_b} = \frac{0.05}{82 \times (337 + 273)} = 10^{-6}\text{ mol}/\text{cm}^3$$

为判别外部传质的影响，计算可观察参数：

$$\eta_e Da = \frac{(-r_A)_{\text{obs}}}{k_g c_{Ab}} = \frac{(-r_A)_{\text{obs}} d_p}{6 k_g c_{Ab}} = \frac{2.77 \times 10^{-5} \times 0.24}{6 \times 30 \times 10^{-6}} = 0.037$$

由图 4.3 可查得 $\eta_e \approx 1$ ，所以外部传质对反应速率的影响可忽略。

(2) 为判别内部扩散阻力的影响，计算可观察参数：

$$\eta_i \Phi^2 = \frac{\left(\frac{d_p}{6}\right)^2 (-r_A)_{\text{obs}}}{c_{As} D_e} = \frac{\left(\frac{0.24}{6}\right)^2 \times 2.77 \times 10^{-5}}{10^{-6} \times 0.15} = 0.295$$

$0.16 < \eta_i \Phi^2 < 3$ ，属内部传质有影响但尚不严重的区域，将上式和式 (4.65) 联立求解，得 $\eta_i = 0.85 (\Phi = 0.6)$ ，可见，内部传质对反应速率有一定影响。

(3) 催化剂颗粒内的最大温差：

$$\Delta T_{\text{max}} = \frac{D_e c_{As} (-\Delta H)}{\lambda} = \frac{0.15 \times 10^{-6} \times 48\,070}{5.02 \times 10^{-3}} = 1.4^\circ\text{C}$$

(4) 气相主体与催化剂颗粒外表面的温差为：

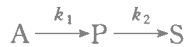
$$T_s - T_b = \frac{(r_A)_{\text{obs}}(-\Delta H)}{ha} = \frac{2.77 \times 10^{-5} \times 48\,070}{4.18 \times 10^{-3} \times \frac{6}{0.24}} = 12.7\text{ }^{\circ}\text{C}$$

三、内部传递对复杂反应选择性的影响

对同时进行多个反应的复杂反应体系，催化剂颗粒内的传递过程对各个反应的表现速率都会产生影响，但影响的程度则可能各不相同，从而会改变反应的选择性和目的产物的收率。下面仅就等温情况，对串联反应和平行反应分别进行讨论。

1. 串联反应

设所进行的反应为



主、副反应均为一级反应，P 为目的产物，S 为串联副产物。

设催化剂颗粒为球形，对组分 A 和 P 分别列出颗粒内某一薄壳中的物料衡算微分方程：

$$D_{eA} \left(\frac{d^2 c_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_A}{dr} \right) = k_1 c_A \quad (4.88)$$

$$D_{eP} \left(\frac{d^2 c_P}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_P}{dr} \right) = -k_1 c_A + k_2 c_P \quad (4.89)$$

上述微分方程的边界条件为：

$$\begin{aligned} r = R_0 \text{ 时, } c_A &= c_{As}; c_P = c_{Ps} \\ r = 0 \text{ 时, } \frac{dc_A}{dr} &= \frac{dc_P}{dr} = 0 \end{aligned} \quad (4.90)$$

由式 (4.88) 结合边界条件可求得颗粒内组分 A 的浓度分布，将结果代入式 (4.89) 又可求得组分 P 的浓度分布。根据组分 A 和 P 的浓度分布，可求得主、副反应表现速率之比：

$$\left(-\frac{r_P}{r_A} \right)_{\text{obs}} = -\frac{dc_P}{dc_A} = \frac{\alpha K_0}{\alpha K_0 - 1} - \frac{\alpha \eta_{i2} \phi_2^2}{\eta_{i1} \phi_1^2} \left(\frac{c_{Ps}}{c_{As}} + \frac{K_0}{\alpha K_0 - 1} \right) \quad (4.91)$$

式中 α 为组分 P 和 A 有效扩散系数之比 $\alpha = \frac{D_{eP}}{D_{eA}}$ ； K_0 为主、副反应速率

常数之比， $K_0 = \frac{k_1}{k_2}$ ； η_{i1} 和 η_{i2} 分别为主、副反应的内部效率因子； ϕ_1 和 ϕ_2

分别为主、副反应的 Thiele 模数, $\phi_1 = R_0 \sqrt{\frac{k_1}{D_{eA}}}$, $\phi_2 = R_0 \sqrt{\frac{k_2}{D_{eP}}}$ 。

如果内扩散对过程无影响, 即 $\eta_{i1} = \eta_{i2} = 1$ 则式 4.91 可化为:

$$-\frac{dc_P}{dc_A} = 1 - \frac{c_{Ps}}{K_0 c_{As}} \quad (4.92)$$

此式即为均相串联反应的选择性计算式。

如果内扩散阻力很大, ϕ_1 和 ϕ_2 均大于 3 则有 $\eta_{i1} = \frac{3}{\phi_1}$, $\eta_{i2} = \frac{3}{\phi_2}$, 式 (4.91) 可化为:

$$-\frac{dc_P}{dc_A} = \frac{\sqrt{\alpha K_0}}{\sqrt{\alpha K_0} + 1} - \frac{c_{Ps}}{c_{As}} \sqrt{\frac{\alpha}{K_0}} \quad (4.93)$$

由式 (4.92) 和式 (4.93) 可见, 无内扩散影响和内扩散影响很大时选择性之差 (设 $\alpha = 1$) 为:

$$\Delta \left(-\frac{dc_P}{dc_A} \right) = \left[1 - \frac{\sqrt{K_0}}{\sqrt{K_0} + 1} \right] - \frac{c_{Ps}}{K_0 c_{As}} (1 - \sqrt{K_0}) \quad (4.94)$$

当 $K_0 > 1$ 时, 式 (4.94) 右边第一项恒大于 0, 第二项恒小于 0, 因此 $\Delta \left(-\frac{dc_P}{dc_A} \right)$ 恒大于 0。所以, 当 $K_0 > 1$ 时, 即 $k_1 > k_2$ 时, 内扩散影响总是使串联反应的选择性变差。当 $K_0 < 1$ 时, 式 (4.94) 右边第一项仍恒大于 0, 第二项亦恒大于 0, $\Delta \left(-\frac{dc_P}{dc_A} \right)$ 大于 0 还是小于 0, 将取决于式 (4.94) 右边第一项和第二项的相对大小。由式 (4.94) 可知, 要使 $\Delta \left(-\frac{dc_P}{dc_A} \right)$ 大于 0 必须

$$\left[1 - \frac{\sqrt{K_0}}{\sqrt{K_0} + 1} \right] - \frac{c_{Ps}}{K_0 c_{As}} (1 - \sqrt{K_0}) > 0$$

即:

$$\left(\frac{1}{\sqrt{K_0} + 1} \right) - \frac{c_{Ps}}{K_0 c_{As}} (1 - \sqrt{K_0}) > 0$$

$$K_0 c_{As} - c_{Ps} (1 - K_0) > 0$$

所以:

$$K_0 > \frac{c_{Ps}}{c_{As} + c_{Ps}} \quad (4.95)$$

当上式满足时，内扩散影响仍将使串联反应的选择性变差；反之，若 $K_0 <$

$\frac{c_{Ps}}{c_{As} + c_{Ps}}$ ，则内扩散影响将有利于改善串联反应的选择性。若 $K_0 =$

$\frac{c_{Ps}}{c_{As} + c_{Ps}}$ ，内扩散影响对串联反应的选择性没有影响。因此，在一固定床

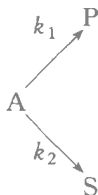
反应器中，若已知 $K_0 < 1$ ，可能出现这样的情况：在进口处 $c_{Ps} = 0$ 所以

$K_0 > \frac{c_{Ps}}{c_{As} + c_{Ps}}$ ，内扩散使选择性变差，但在反应器出口处， $c_{As} = 0$ 所以

$K_0 < \frac{c_{Ps}}{c_{As} + c_{Ps}}$ ，内扩散阻力有利于改善反应的选择性。

2. 平行反应

设所进行的反应为



主反应的级数为 n_1 副反应的级数为 n_2 。当内扩散的影响可忽略时，生成目的产物 P 的比选择性为：

$$S_0 = \frac{k_1 c_{As}^{n_1}}{k_2 c_{As}^{n_2}} = \frac{k_1}{k_2} c_{As}^{n_1 - n_2} \quad (4.96)$$

当存在内扩散影响时，生成目的产物 P 的比选择性为：

$$S = \frac{k_1 c_A^{n_1}}{k_2 c_A^{n_2}} = \frac{k_1}{k_2} c_A^{n_1 - n_2} \quad (4.97)$$

所以：

$$\frac{S}{S_0} = \left(\frac{c_A}{c_{As}} \right)^{n_1 - n_2} \quad (4.98)$$

因为 c_A 恒小于 c_{As} 所以当 $n_1 > n_2$ 时，内扩散影响使选择性下降，当 $n_1 < n_2$ 时内扩散影响使选择性上升 当 $n_1 = n_2$ 时，内扩散对选择性无影响。

四、催化剂的工程设计

工业催化剂的开发大体上可分为两个阶段：工艺（或化学）研究阶段和工程设计阶段。第一阶段的任务是确定催化剂的配方，如主催化剂、助催化剂等活性组分和载体，主要由化学家完成。第二阶段的任务则是要确定催化剂的结构形态，如催化剂的粒度（或粒度分布）、活性组分的分布方式和孔结构等，以根据反应过程的特点，在催化剂颗粒尺度上提供一合适的浓度和温度条件，提高活性组分的利用率，改善反应的选择性，延长催化剂的操作周期和寿命。这一阶段的任务通常需化学家和化学工程师合作完成，而本节有关催化剂颗粒内质量传递和热量传递对反应结果的影响的研究则是进行催化剂工程设计的理论基础。当然催化剂开发中的这两个阶段往往并不能截然分开，例如载体的选择除了满足工艺上的要求外，常常还必须考虑耐磨性、导热性等工程方面的要求。

对固体催化剂，在确定了配方而进入工程设计阶段时，必须首先确定将要使用这种催化剂的反应器的形式。对固定床反应器和移动床反应器，由于所用的催化剂粒度较大（通常在 $2 \sim 15 \text{ mm}$ ），需要考虑的主要问题是催化剂颗粒内外热、质传递对反应结果的影响。对流化床反应器由于所用的催化剂粒度很小（通常在几十微米），颗粒内外热、质传递对反应结果的影响通常可以忽略，需要考虑的主要因素是催化剂颗粒形态和粒度分布对流化质量的影响，被气流夹带出反应器的催化剂颗粒的回收（通常用旋风分离器）以及催化剂颗粒的耐磨性等。下面主要讨论用于固定床反应器的催化剂的工程设计问题。

1. 催化剂的活性组分分布方式

当催化剂的配方确定后，影响 Thiele 模数数值和内部传递作用大小的主要因素是催化剂的粒度以及由催化剂内部孔道结构和大小决定的有效扩散系数。小粒度催化剂能提供较大的比表面积，内部传递阻力的影响也比较小，有利于充分发挥催化剂活性组分的作用，但床层压降将随催化剂粒径的减小而迅速增加，因此对用于固定床反应器的催化剂都有一粒径优化问题。

随着化工装置的大型化和高活性催化剂的不断发现，固定床反应器的空速和线速逐步提高，催化剂的粒度有逐步增大的趋势。随着催化剂粒径增大，传统的活性组分均匀分布的催化剂的缺点日益明显。因为随着粒径的增大，Thiele 模数增大，内部效率因子减小，催化剂活性组分的有效利用率降低，对贵金属催化剂将造成相当大的浪费。当存在串联副反应时，内部传递阻力的增加还可能造成串联副反应产物增加，反应选择

性变差。

为了克服活性组分均匀分布催化剂的上述缺点, 出现了一种活性组分集中分布在外表面, 而内核为惰性组分的催化剂。如图 4.14(b) 所示, 这种催化剂常被形象化地称为“蛋壳型”催化剂。例如, 乙烯装置中乙炔选择性加氢的钯催化剂, 采用“蛋壳型”结构后, 不仅减少了钯的用量, 而且减少了由于过度加氢造成的乙烯损失^[8]。在邻二甲苯催化氧化制邻苯二甲酸酐中也有使用这类催化剂的报导^[9]。

Corbett 等^[10]曾对活性组分分布方式对简单一级反应的内部效率因子和对串联反应选

择性的影响作过理论分析。他们假设了四种活性组分分布方式: ① 活性组分集中分布在外表面, $a = 4x^9$ 式中 a 为活性组分分布密度, x 为距颗粒中心的量纲为一的距离; ② 活性组分分布密度由颗粒中心向外表面线性增加, $a = 4x/3$; ③ 活性组分均匀分布, $a = 1.0$; ④ 活性组分分布密度由颗粒中心向外表面线性递减, $a = 2.5 - 2x$ 。对不可逆一级反应, 上述四种催化剂的效率因子与 Thiele 模数的关系如图 4.15 所示。由图可见, 效率因子随活性组分向颗粒外表面集中而增加。对串联反应 $A \rightarrow B \rightarrow C$, 上述四种催化剂的选择性 (B 为目的产物) 与 Thiele 模数的关系如图 4.16 所示。由图可见, 活性组分向颗粒外表面集中有利于提高串联反应的选择性。

但是, Corbett 等发现活性组分向颗粒外表面集中可能对催化剂的失活造成不利的影响。因此, 在确定活性组分的分布方式是必须综合考虑反应动力学、扩散阻力 (Thiele 模数的数值)、主反应和副反应的相对速率、催化剂的失活机理、对催化剂活性和选择性的稳定性的要求、对产物浓度水平的要求以及催化剂制造成本等多方面的因素。

通过适当选择活性组分分布方式, “蛋壳型”催化剂的性能通常优于活性组分均匀分布的催化剂, 因此, 这类催化剂在工业上的应用日益广

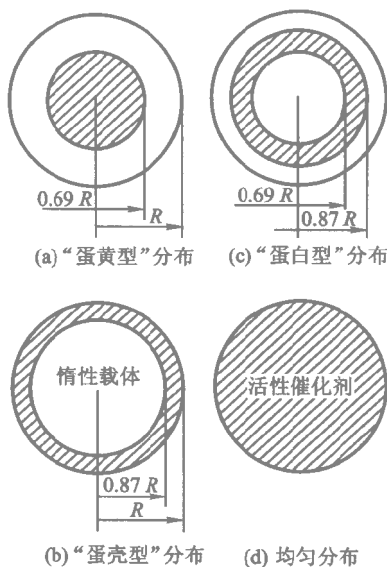


图 4.14 催化剂活性组分分布方式

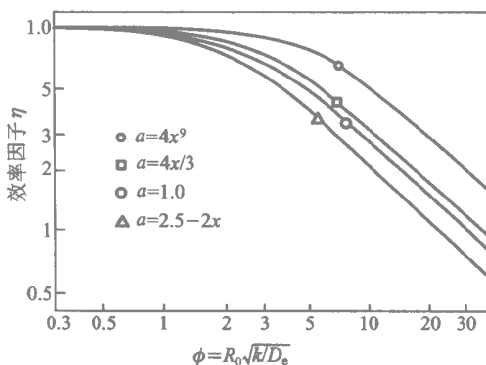


图 4.15 活性组分分布方式对一级不可逆反应效率因子的影响

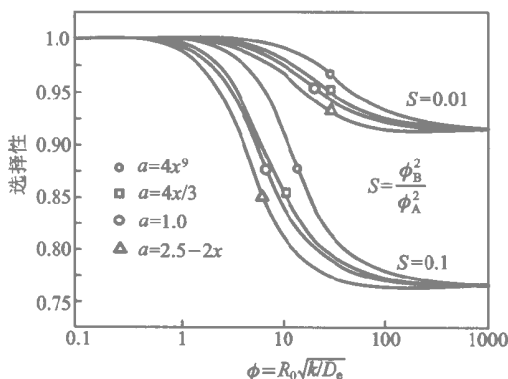


图 4.16 活性组分分布方式对串联反应选择性的影响

泛。但也有与此相反的情况，即适当的内部传质阻力对改善催化剂的性能反而是有利的，例如对负级数反应。这时很自然会想到将活性组分包埋在催化剂颗粒内部，而外部为一层惰性载体的活性组分分布方式将是有利的。这类催化剂被称为“蛋黄型”催化剂，如图 4.14(a) 所示。

CO 在贵金属催化剂上的氧化反应是负级数反应的重要实例，研究发现当 CO 分压大于 270 Pa 时，其在铂催化剂上的氧化速率与其分压成反比。Becker 等^[11]以处理汽车尾气的单柱催化剂为对象，对不同活性组分分布方式的催化剂用于 CO 氧化反应时的性能作了理论分析。四种活性组分分布方式的催化剂的效率因子和 Thiele 模数的关系标绘于图 4.17。在西勒模数等于 0.4~4.0 时，各催化剂都有一效率因子大于 1 的区域。“蛋黄型”催化剂出现效率因子大于 1 的 Thiele 模数最小，而且效率因子的最大值达到 5；“蛋壳型”催化剂出现效率因子大于 1 的西勒模

数最大，而且效率因子的最大值只有 3。但在越过最大值后，随着西勒模数增大，效率因子将迅速下降，而且“蛋黄型”催化剂效率因子降低的速度比“蛋壳型”催化剂快得多。因此，除正确选择活性组分分布方式外，还应准确控制 Thiele 模数的数值，才能使活性组分发挥最大的效益。

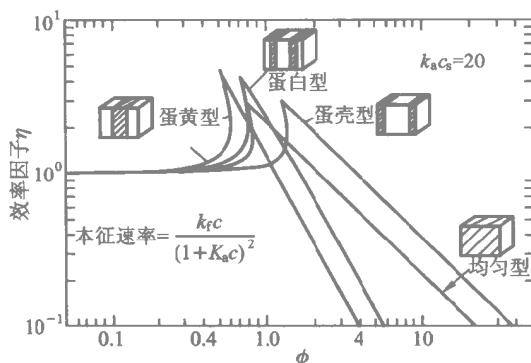


图 4.17 不同活性组分分布方式催化剂的等温效率因子

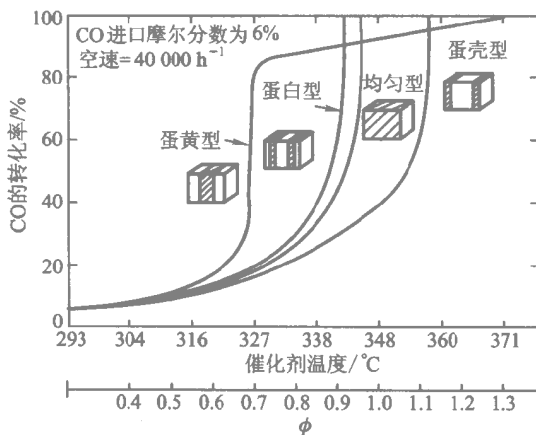


图 4.18 不同活性组分分布方式催化剂上 CO 转化率和温度的关系

图 4.18 为不同活性组分分布方式的催化剂的转化率和温度的关系。由图可见，“蛋黄型”催化剂的着火温度比均匀分布催化剂低将近 16.7℃，而且这四种催化剂着火温度的排列次序和出现效率因子最大值的 Thiele 模数的排列次序是一致的。“蛋黄型”催化剂着火后，其转化率曲线立即变平坦，这也表明其效率因子急剧下降。

工业上也有活性组分分布方式介于“蛋壳型”和“蛋黄型”之间的催化

剂,即催化剂的外层和内核均为惰性载体,活性组分位于两者之间,这类催化剂也被形象地称为‘蛋白型’催化剂 如图 4.14(c)所示。

2. 催化剂的孔径分布

对于少数活性很高的催化剂,例如用于氨氧化反应的铂或铂合金催化剂,过程由外扩散控制,反应物一到达催化剂外表面即被反应掉。在这种情况下,催化剂应采用无孔的,因为在催化剂内部造孔会导致机械强度下降。为增加催化剂的外表面积,当这类催化剂为金属时,一般都制成网状。

但是绝大多数固体催化剂都采用多孔结构,活性组分主要分布在催化剂内孔的表面上,孔结构对催化剂的活性和选择性都有重大影响。

通常催化剂颗粒内包含两类孔:微粒(粉末)内的微孔(孔径 $< 10\text{ nm}$)和微粒间的粗孔(孔径 $> 100\text{ nm}$)。微孔的孔径大小与所用的载体及催化剂的制备方法有关,而粗孔的孔径大小则与催化剂粉末压制成型时所用的压力大小有关。有关催化剂孔结构的知识可从孔径分布曲线获得。图 4.19 是经压制成型的氧化铝颗粒的孔径分布曲线。由图可清楚看到氧化铝颗粒具有双离散孔结构。微孔孔径分布比较集中,最概然孔(半径)为 2 nm ,而且基本上不受压制成型时所用的压力影响。但粗孔分布则比较分散,而且与成型压力关系颇大:高压时,其孔径不大于 200 nm 低压时 其最概然孔径可达 800 nm 。

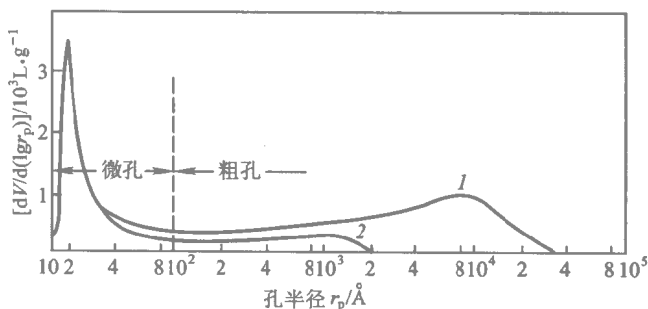


图 4.19 氧化铝颗粒的孔径分布曲线

曲线 1—低压压制 曲线 2—高压压制

将催化剂颗粒内的孔区分为微孔和粗孔是有实际意义的。催化剂的内表面主要是由微孔提供的(一般占内表面的 90% 以上)这意味着催化剂的活性中心主要分布在微孔的内表面上,粗孔的内表面对催化剂活性的贡献相对而言是不重要的。但由于粗孔中质量传递通常以自由扩散方式进行,而微孔中质量传递通常以努森扩散方式进行,两者的扩散系数相

差约 100 倍，组分在粗孔中的传递比微孔中容易得多。因此，粗孔的存在有减小组分在催化剂颗粒内部传递阻力之功效。

由于催化剂的活性中心和传递阻力主要集中在微孔内，因此微孔孔径的大小对催化剂的性能有更重要的影响。微孔孔径小，比表面积大，能负载更多的活性组分，有利于提高催化剂的活性。但孔径小不利于反应物向催化剂内部扩散，也不利于反应产物扩散离开催化剂，又会限制催化剂活性的发挥。图 4.20 为中压法聚乙烯催化剂的孔径与聚乙烯生成量的关系。由图可见，当催化剂平均孔径为 16 nm 时，催化剂的活性最高，当孔径小于 16 nm 时，聚乙烯生成量随孔径增大而增加，说明此时孔径增大有利于聚乙烯分子自催化剂内部向外扩散起主导作用，但当孔径大于 160 Å 时 聚乙烯生成量随孔径增大而减少，说明此时孔径增大使活性组分的负载量减少起主导作用。

通常，当催化剂活性组分的活性较高时，催化剂结构宜采用大孔径、小比表面积；反之，当活性组分的活性较低时，催化剂结构宜采用小孔径、大比表面积。在催化剂制备中，为达到要求的孔结构，主要途径是选择合适的载体。工业上常用的催化剂载体大体上可分为大比表面积载体、小比表面积载体和支持物三类。一些典型催化剂载体的几何参数列于表 4.1。

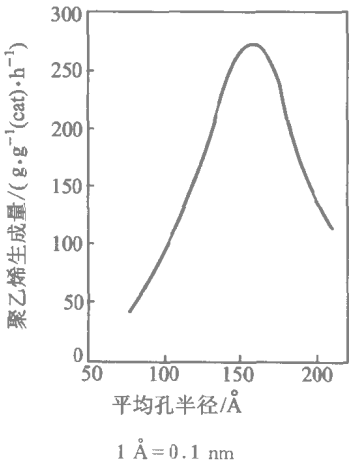


图 4.20 催化剂平均孔径与聚乙烯生成量的关系

表4.1 一些典型催化剂载体的几何参数

载体		比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔半径/nm
大比表面积载体	活性炭	500~1500	0.6~0.8	1~2
	硅胶	200~600	0.4	1.5~10
	硅酸铝	200~500	0.2~0.7	3~15
	活性粘土	150~225	0.4~0.52	10
	活性氧化铝	100~200	0.2~0.4	4.5

续表

载体		比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔半径/nm
小比表面积载体	硅藻土	2~30	1.1	1100
	氧化镁	30~50	0.3	
	石棉	1~6		
支持物	刚玉	0.07~0.34	0.08	
	浮石	0.38		
	熔铜	0.23		

由前面关于催化剂内扩散阻力对复杂反应选择性的影响不难推测催化剂颗粒内孔径大小对复杂反应选择性的影响。对平行反应，当主反应级数高于副反应级数时，催化剂孔径小不利于反应的选择性；当主反应级数低于副反应级数时，催化剂孔径小有利于反应的选择性；当主反应级数和副反应级数相同时，孔径对选择性无影响。对串联反应，催化剂孔径小一般将使选择性降低。对一级串联反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ ，当排除内扩散影响， $\eta_i = 1$ 时，B 的收率 x_B 和 A 的转化率 x_A 的关系为

$$x_B = \frac{k_1/k_2}{k_1/k_2 - 1} (1 - x_A) [(1 - x_A)^{-(1 - k_2/k_1)} - 1] \quad (4.99)$$

而当内扩散影响严重， $\eta_i = \frac{1}{\phi}$ 时， x_B 和 x_A 的关系为

$$x_B = \frac{k_1/k_2}{k_1/k_2 - 1} (1 - x_A) \cdot [(1 - x_A)^{-(1 - \sqrt{k_1/k_2})} - 1] \quad (4.100)$$

当 $k_1/k_2 = 4.0$ 时，式 4.99 和式 4.100 的标绘如图 4.21 所示。由图可见，当内扩散影响严重时，B 的收率将明显下降。因此，要提高目的产物 B 的收率，不宜采用细孔和大颗粒催化剂。

分子筛催化剂是一种具有规整结构和均一孔径的催化

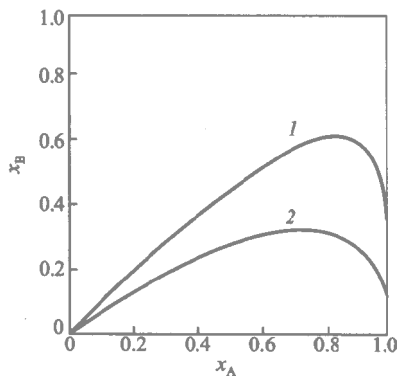


图 4.21 x_B 和 x_A 的关系 ($k_1/k_2 = 4.0$)

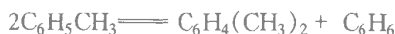
曲线 1—粗孔和小颗粒

曲线 2—细孔和大颗粒

剂。当分子筛的孔径和反应组分的分子直径很接近时，分子直径的微小差异即可引起扩散系数的很大变化，这种特性已被用于形状选择性催化剂的开发，可使反应选择性大幅度提高。甲苯和甲醇烷基化



和甲苯歧化



是工业上用于生产混合二甲苯的两种方法。二甲苯的三种异构体中最有价值的是对二甲苯（可用于生产聚酯原料对苯二甲酸），但利用普通催化反应生产的混合二甲苯中三种异构体的分配接近平衡组成（摩尔分数）：对二甲苯 22% 间二甲苯 54% 邻二甲苯 24%。而利用 Mobil 公司开发的 ZSM5 分子筛催化剂进行上述反应，可使对二甲苯的摩尔分数达到 90%^[12]。原因是 ZSM5 分子筛催化剂的孔径为 0.7~0.8 nm，甲苯和对二甲苯的分子直径为 0.63 nm，而间二甲苯和邻二甲苯的分子直径为 0.69 nm。在 ZSM5 分子筛催化剂颗粒内，对二甲苯的扩散系数是间二甲苯和邻二甲苯的 1000 倍，因此，反应生成的对二甲苯很容易扩散进入气相主体，而间二甲苯和邻二甲苯则很难从催化剂内部扩散出来。

第四节 外部传递和内部传递的综合影响

上面我们分别讨论了气固相催化反应过程中外部传递和内部传递对反应的影响。但在实际过程中，这两者的影响往往是同时存在的，这时总效率因子将和哪些因素有关呢？外部传递和内部传递对反应影响的相对大小又将如何？虽然分别考察外部传递和内部传递的影响也能对这些问题作出回答，但下面讲述的综合处理外部传递和内部传递影响的方法，将为这些问题提供一个更简洁、更有普遍意义的答案。

为了简便起见，下面的讨论以平板形催化剂为对象，但所得结果不难推广到其他形状的催化剂。我们仍然先讨论等温情况，然后再讨论非等温情况。

一、等温条件下的总效率因子

在平板催化剂内取一薄层进行物料衡算，可求得如下扩散-反应微分方程：

$$D_e \frac{d^2 c_A}{dz^2} = k c_A^n \quad (4.101)$$

此微分方程的边值条件为：

$$z=0 \text{ 处, } \frac{dc_A}{dz} = 0 \quad (4.102)$$

$$z=L_p \text{ 处, } k_g(c_{Ab} - c_{As}) = D_e \frac{dc_A}{dz} \quad (4.103)$$

边值条件式 (4.103) 建立了反应相外的传质和反应相内的传质的联系。

令 $f = \frac{c_A}{c_{Ab}}$, $\xi = \frac{z}{L_p}$, 将上述微分方程和边值条件变为量纲为一的形式:

$$\frac{d^2 f}{d\xi^2} = \frac{L_p^2 k c_{Ab}^{n-1}}{D_e} f^n = \phi^2 f^n \quad (4.104)$$

$$\xi=0, \frac{df}{d\xi} = 0 \quad (4.105)$$

$$\xi=1, k_g(1-f_s) = \frac{D_e}{L_p} \frac{df}{d\xi} \quad (4.106)$$

或

$$\frac{df}{d\xi} = \frac{k_g L_p}{D_e} (1-f_s) = Bi_m (1-f_s) \quad (4.107)$$

式中, $Bi_m = \frac{k_g L_p}{D_e}$ 为传质 Biot 数, 其物理意义为颗粒外表面处反应相内浓度梯度和反应相外浓度梯度之比, 或内部传质时间 $t_{Di} = \frac{L_p^2}{D_e}$ 和外部传质时间 $t_{De} = \frac{L_p}{k_g}$ 之比。传质 Biot 数 Bi_m 大 表示传质阻力主要在内部 传质 Biot 数 Bi_m 小, 表示传质阻力主要在外。部。

对一级反应, 由方程式 (4.104) 和边值条件式 (4.105) 和 (4.107) 可求得催化剂颗粒内部的浓度分布, 进而求得总效率因子:

$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi \left(1 + \frac{\phi \tanh \phi}{Bi_m} \right)} \quad (4.108)$$

当 ϕ 很小 且 $\frac{\phi}{Bi_m}$ 也很小时, $\tanh \phi \approx \phi$, $\eta \approx 1$ 即外部传质和内部传质的影响均可忽略。

当 $\phi > 3$ 时, $\tanh\phi \rightarrow 1$, 于是对一级反应有:

$$\eta = \frac{1}{\phi \left(1 + \frac{\phi}{Bi_m}\right)} \quad (4.109)$$

在此条件下, 表观反应速率为:

$$(-r_A)_{\text{obs}} = \frac{\sqrt{kD_e} c_{Ab}}{L_p \left(1 + \frac{\phi}{Bi_m}\right)} \quad (4.110)$$

这时 如果 $\frac{\phi}{Bi_m} \gg 1$, 则有:

$$(-r_A)_{\text{obs}} = \frac{\sqrt{kD_e} c_{Ab}}{L_p \left(\frac{\phi}{Bi_m}\right)} = \frac{k_g c_{Ab}}{L_p} = k_g a c_{Ab} \quad (4.111)$$

过程由外部传质控制。

如果: $\frac{\phi}{Bi_m} \ll 1$, 则有:

$$(-r_A)_{\text{obs}} = \frac{\sqrt{kD_e} c_{Ab}}{L_p} = \frac{\sqrt{D_e} k c_{Ab}}{L_p \sqrt{k}} = \frac{k c_{Ab}}{\phi} = \eta_i k c_{Ab} \quad (4.112)$$

内部传质影响严重。

应用式 (4.108) 计算总效率因子时, 必须知道本征速率常数 k 以求取 ϕ , 与处理外部效率因子和内部效率因子时类同, 可寻找一可观察参数以便于应用。根据总效率因子的含意, 可由实验测定的表观反应速率可表示为:

$$(-r_A)_{\text{obs}} = \eta k c_{Ab} = \frac{\tanh\phi}{\phi \left(1 + \frac{\phi \tanh\phi}{Bi_m}\right)} k c_{Ab} \quad (4.113)$$

将上式两边乘以 $\frac{L_p^2}{D_e c_{Ab}}$ 得:

$$\frac{L_p^2}{D_e c_{Ab}} (-r_A)_{\text{obs}} = \frac{L_p^2}{D_e c_{Ab}} \frac{\tanh\phi}{\phi \left(1 + \frac{\phi \tanh\phi}{Bi_m}\right)} k c_{Ab} = \eta \phi^2 \quad (4.114)$$

$\eta \phi^2$ 即为一个可观察参数, 其值可由实验测定的 $(-r_A)_{\text{obs}}$ 、主体浓度 c_{Ab} 、颗粒尺寸 L_p 和有效扩散系数 D_e 获得。图 4.22^[11] 标绘了一级反应系统

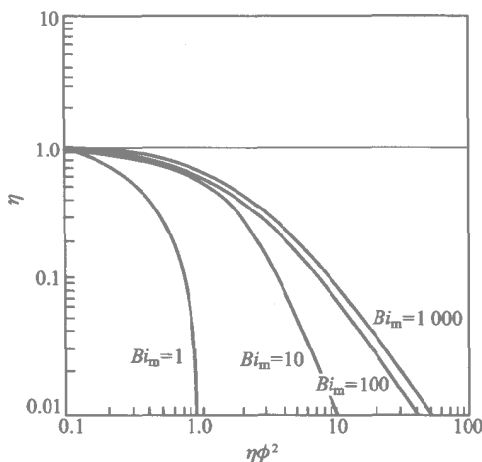


图 4.22 不同 Bi_m 数下一级反应系统的总效率因子和可观察参数 $\eta\phi^2$ 的关系

在不同的 Bi_m 数值下 η 和 $\eta\phi^2$ 的关系，可供查用。

二、非等温条件下的总效率因子

非等温条件下的总效率因子将由反应相外部和内部的传质、传热阻力决定。已经知道非等温内部效率因子是 Thiele 模数 ϕ 、量纲为一活化能 ϵ 和发热函数 β_m 的函数。在考虑外部和内部传质的综合影响时，又引入了传质 Biot 数 Bi_m 。

如果现在再要考虑外部和内部传热的综合影响，对平板催化剂颗粒，内部传热微分方程为：

$$\lambda \frac{d^2 T}{dz^2} = -k(T)c_A^n(-\Delta H) \quad (4.115)$$

边值条件为：

$$z=0, \frac{dT}{dz}=0 \quad (4.116)$$

和

$$z=L_p, h(T_s - T_b) = -\lambda \frac{dT}{dz} \quad (4.117)$$

边值条件式 (4.117) 建立了反应相外部和内部传热的联系。

令 $\xi = \frac{z}{L_p}$, $\theta = \frac{T}{T_b}$ 将式 (4.115) ~ 式 (4.117) 变为量纲为一形式：

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2} = -\beta_{in}\phi^2 f^n \exp\left[\epsilon\left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\right] \quad (4.118)$$

$$\xi = 0, \frac{d\theta}{d\xi} = 0 \quad (4.119)$$

$$\xi = 1, \frac{d\theta}{d\xi} = -\frac{hL_p}{\lambda}(\theta - 1) = -Bi_h(\theta - 1) \quad (4.120)$$

式中 Bi_h 为传热 Biot 数, 其物理意义为反应相内温度梯度和相外温度梯度之比。传热 Biot 数的大小表明传热阻力主要集中在反应相内或相外, 或分布于两相之中。

至此, 不难想到, 非等温条件下的总效率因子将是 5 个量纲为一数群的函数:

$$\eta = f(\phi, \epsilon, \beta_{in}, Bi_m, Bi_h) \quad (4.121)$$

非等温条件下的总效率因子可通过数值计算求得, 图 4.23 标绘了某些极限情况下的结果。由于前述催化剂的几何形状对效率因子的影响甚微, 此结果可供用于其它形状催化剂颗粒时参考。

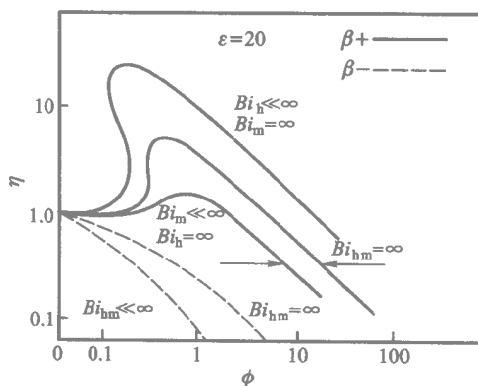


图 4.23 非等温条件下薄片催化剂总效率因子与 Thiele 模数 Bi 数的关系

由图 4.23 可以看出以下几点

- (1) 对放热反应, 相间传热阻力 Bi_h 小使 η 增大, 而相间传质阻力 (Bi_m 小) 使 η 减小。
- (2) 对吸热反应, η 随相间传质、传热阻力增大 (Bi_m 、 Bi_h 小) 而减小。
- (3) 当两个 Biot 数均大, 即相间传质、传热阻力均小时, $\eta - \phi$ 的关系

还原为前面提出的不等温相内效率因子的形式。

(4) 当二个 Biot 数均大 而且 ϵ 和 β_{in} 均小时, $\eta - \phi$ 的关系接近等温情况。

三、反应相内外的温度梯度分布^[12]

根据上面关于非等温条件下总效率因子的分析, 可进而讨论反应相内、外不等温性的相对重要性。为了进行比较, 讨论的范围将扩大到包括液固系统。

根据式 (4.79) 催化剂内部温差 ΔT_i 为:

$$\Delta T_i = T - T_s = \frac{(-\Delta H) D_e (c_{As} - c_A)}{\lambda}$$

或用量纲为一的形式表示为:

$$\beta_i = \frac{\Delta T_i}{T_b} = \frac{(-\Delta H) D_e (c_{As} - c_A)}{\lambda T_b} \quad (4.122)$$

当 $c_A \rightarrow 0$ 并用 $c_{As} = c_{Ab}(1 - \eta_e Da)$ 代入时有:

$$\bar{\beta}_i = \frac{(-\Delta H) D_e c_{Ab}}{\lambda T_b} (1 - \eta_e Da) = \bar{\beta}_{in} (1 - \eta_e Da) \quad (4.123)$$

式中, $\bar{\beta}_{in} = \frac{(-\Delta H) D_e c_{Ab}}{\lambda T_b}$, 为 β_i 的最大值。

根据式 (4.23) 量纲为一的外部温差 β_{ex} 可表示为:

$$\beta_{ex} = \frac{\Delta T_{ex}}{T_b} = \eta_e Da \bar{\beta}_{ex} \quad (4.124)$$

式中, $\bar{\beta}_{ex}$ 为最大量纲为一的外部温差

$$\bar{\beta}_{ex} = \frac{(-\Delta H) c_{Ab}}{\rho c_p T_b L e^{\frac{2}{3}}}$$

于是, 量纲为一总温差可表示为:

$$\frac{\Delta T}{T_b} = \eta_e Da \bar{\beta}_{ex} + \bar{\beta}_{in} (1 - \eta_e Da) \quad (4.125)$$

利用传热和传质类似律, 可将传热和传质 Biot 数之比与 $\bar{\beta}_{ex}$ 和 $\bar{\beta}_{in}$ 之比联系起来:

$$\gamma_b = \frac{Bi_m}{Bi_h} = \frac{k_g L_p / D_e}{h L_p / \lambda} = \frac{k_g \lambda}{h D_e}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\lambda}{\rho c_p Le^{\frac{2}{3}} D_e} = \left[\frac{(-\Delta H) c_{Ab}}{\rho c_p T_b Le^{\frac{2}{3}}} \right] \left/ \left[\frac{(-\Delta H) c_{Ab}}{\lambda T_b} \right] \right. \quad (4.126) \\
 &= \frac{\bar{\beta}_{ex}}{\bar{\beta}_{in}}
 \end{aligned}$$

由式 (4.124) 和 (4.125) 不难求得外部温差 ΔT_{ex} 和总温差 ΔT 之比为：

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta T_{ex}}{\Delta T} &= \frac{\eta_e Da \bar{\beta}_{ex}}{\eta_e Da \bar{\beta}_{ex} + \bar{\beta}_{in} (1 - \eta_e Da)} \\
 &= \frac{\left(\frac{Bi_m}{Bi_h} \right)}{\left(\frac{Bi_m}{Bi_h} \right) + \left(\frac{1}{\eta_e Da} - 1 \right)} \quad (4.127) \\
 &= \frac{\eta_e Da}{\eta_e Da + \left(\frac{Bi_m}{Bi_h} \right)^{-1} (1 - \eta_e Da)}
 \end{aligned}$$

对不同的 $\frac{Bi_m}{Bi_h}$ 值，外部温差在总温差中所占的比例与可观察参数 $\eta_e Da$ 的关系如图 4.24 所示^[14]，可见 $\frac{Bi_m}{Bi_h}$ 值越大，对相同的 $\eta_e Da$ 外部温差在总温差中所占的比例也越大。

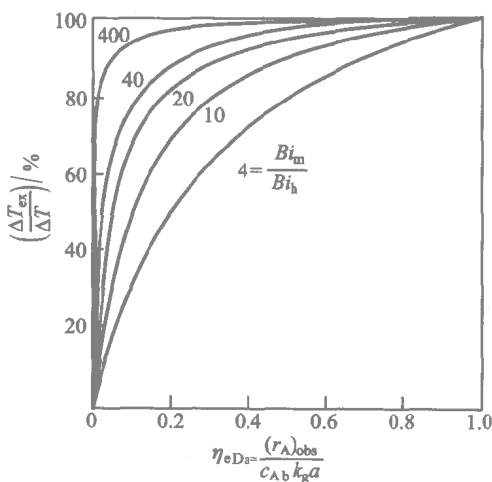


图 4.24 不同 $\frac{Bi_m}{Bi_h}$ 值下外部温差和总温差之比值和可观察参数 $\eta_e Da$ 的关系

由式 4.126) 可知 参数 γ_b 为物理性质 λ 、 D_e 、 ρc_p 的函数, 对气体、液体和多孔固体, 这些物理参数的数量级如表 4.2 所列。

表 4.2 物性参数 D_e 、 λ 和 ρc_p 的范围

物性参数	气 体	液 体	多孔固体
$D_e/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0.1~1	$10^{-5} \sim 10^{-6}$	$10^{-1} \sim 10^{-3}$
$\lambda/\text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	$10^{-4} \sim 10^{-5}$	$10^{-2} \sim 10^{-4}$	$10^{-3} \sim 10^{-4}$
$\rho c_p/\text{J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	$10^{-2} \sim 10^{-4}$	0.1~2	0.4~1

根据表 4.2 所列的数据, 可求得量纲为一数群 $\bar{\beta}_{in}$ 、 $\bar{\beta}_{ex}$ 和 γ_b 的数量级 如表 4.3 所列。

表 4.3 量纲为一数群 β_{in} 、 β_{ex} 和 γ_b 的范围

量纲为一数群	气固	液固
$\bar{\beta}_{in}$	0.001~0.3	0.001~0.1
$\bar{\beta}_{ex}$	0.01~2.0	0.001~0.05
$\gamma_b \left(\frac{Bi_m}{Bi_h} \right)$	$10 \sim 10^4$	$10^{-4} \sim 0.1$

由表 4.3 所列的数据和图 4.23 可得如下结论:

- (1) 对气固系统, 热阻和温度梯度主要在催化剂外部;
- (2) 对液固系统, 热阻和温度梯度主要在催化剂内部;
- (3) 对于总温差 ΔT 表 4.3 所列的 $\bar{\beta}_{in}$ 和 $\bar{\beta}_{ex}$ 的数值说明, 对液固系统反应相外和相内温差都较小, 即比较接近等温状况; 对气固系统, 由于气体的 ρc_p 小, β_{ex} 较大, 所以可能存在较大的温差。

第五节 流固相非催化反应过程

流固相非催化反应过程也是工业过程中常见的一类非均相反应过程, 例如煤的气化、燃烧, 高炉中一氧化碳还原铁矿石, 黄铁矿的沸腾焙烧以及铝土矿和硫酸反应制取硫酸铝, 离子交换等都是典型的流固相非催化反应过程。在石油化学工业中虽然较少遇到用流固相非催化反应制造产品, 但用含氧气体烧掉沉积在催化剂上的焦炭使催化剂再生是相当普遍的。

一、基本特征

和气固相催化反应过程一样，反应物和热量的传递对反应的影响也是分析流固相非催化反应过程时必须考虑的一个重要问题。但两者之间又有一个重要区别：在流固相非催化反应过程中，固体状态随反应进行而发生变化。气体反应物向颗粒表面扩散并进入内部，同时进行反应。反应过程的产物以产物层（或灰层）存在或脱落，视系统而异。在反应过程中，反应区向内推移，未反应的内核逐渐缩小，直至反应終了。如固体产物层不脱落，则气体反应物需扩散通过产物层，然后再进行反应，内核逐渐缩小。如固体产物脱落，则颗粒不断缩小，气体反应物可直接达到反应区表面。但对这两种情形都存在一个反应区逐渐内移的问题。反应区厚度无疑取决于扩散速率与反应速率的相对关系：快速反应，反应区薄；缓慢反应，反应区厚；十分缓慢的反应，内核中气相反应物浓度均匀。

当颗粒连续进出反应器时，例如固相连续进出料的流化床反应器或移动床反应器，整个反应器的操作仍可达到定态。当颗粒非连续进出反应器时，例如固相间歇进出料的流化床反应器或固定床反应器，反应器的操作必然具有非定态的特征。但不管是哪一种情况，单一颗粒的表观反应速率都将是它在反应器中停留的时间和历程的函数。由于固体颗粒不可凝并的特性，流固相非催化反应器的计算必须以单一颗粒的转化率与时间关系为基础。

在处理流固相非催化反应过程时，问题的复杂程度取决于扩散和化学反应速率的相对大小。图 4.25 以 H_2 还原 Fe_2O_3 为例，说明了可能遇到的几种典型情况。图 4.25(b) 中， R_0 为固体颗粒外径，阴影部分为反应区， c_{Ab} 、 c_{As} 、 c_{A2} 和 c_{A1} 分别为气相主体、颗粒表面、反应区外表面和反应区内表面的气体反应物 A 的浓度。

如果气体反应物通过气膜和颗粒内部的扩散相对于化学反应是很快的。气体可渗透到整个氧化铁颗粒内部，那么过程具有均相反应的特征，速率正比于气相反应物 A 和未反应固体 B 的浓度：

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B \quad (4.128)$$

这时，气相和固相浓度分布如图 4.25a(1) 所示。

如果化学反应是很快的，反应区将限止在固体颗粒内的一个薄层中，固体颗粒被反应区分隔成两部分：一部分是已反应的产物层，亦可称为灰层，另一部分是未反应的内核。在极端情况下，即化学反应是极快的，这

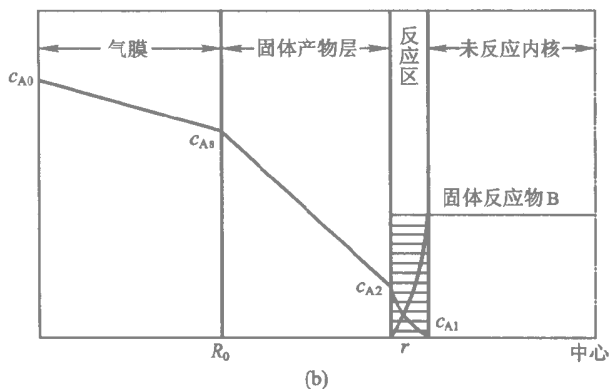
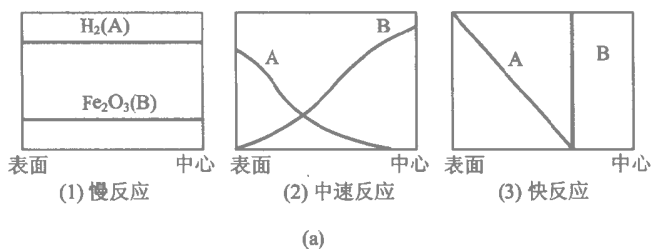


图 4.25 流固相非催化反应中的浓度分布

时反应区将缩小为一个面，气体反应物一接触未反应的固体即被消耗掉，所以在反应面上气相反应物的浓度为零，如图 4.25a(3) 所示。这时流固相非催化反应过程可用缩核模型（或称壳层推进模型）处理。如果扩散阻力集中在气相主体中，颗粒表面气相反应物浓度 c_{As} 趋近于零，过程速率为

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_g a c_{Ab} \quad (4.129)$$

式中， k_g 为气相传质系数， a 为颗粒比表面积。如果扩散阻力集中在灰层中，颗粒表面气相反应物浓度等于气相主体浓度，过程速率为：

$$-\frac{dc_A}{dt} = a D_A \left(\frac{dc_A}{dr} \right)_{r=R_0} = \frac{a D_A c_{Ab}}{R_0 - r} \quad (4.130)$$

式中， D_A 为气相反应物在固相中的分子扩散系数， r 为未反应核的半径。

如果灰层是多孔的，而未反应核是无孔的，即气相反应物不能渗入未反应核，灰层和核的分界面即为反应面，这时即使反应不是很快的，也可用缩核模型处理。在这种情况下，反应面上气相反应物的浓度不一定为

零，在极端情况下，若化学反应是很慢的，成为过程的速率控制步骤，反应面上气相反应物浓度为 c_{Ab} 过程速率为：

$$-\frac{dc_A}{dt} = akc_{Ab} \quad (4.131)$$

图 4.25a(2) 表示介于上述两种极端情况之间的中间状态，即通过灰层和核的扩散速率相差不是很大，反应速率也不是无限快，灰层、反应区和未反应核之间没有明显的界面。这代表了流固相非催化反应最一般的情况，下面将作进一步讨论。

二、一般模型

我们仅考虑颗粒内部等温的情况，因此只需列出物料衡算方程。气相反应物 A 的物料衡算方程为：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_S c_A) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_A r^2 \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) - (-r_A) \rho_S \quad (4.132)$$

式中 ϵ_S 为颗粒内的孔隙率， ρ_S 为颗粒密度。上式左边为考虑过程瞬态特性的积累项，右边第一项为扩散项，第二项为反应项。当反应区的移动速率远小于组分 A 的传递速率时，积累项可忽略，对气固相反应，此条件通常能满足，但对液固相反应则不一定。

固体反应组分的物料衡算方程为：

$$\frac{\partial c_S}{\partial t} = -(-r_S) \rho_S \quad (4.133)$$

微分方程 (4.132) 和 (4.133) 的初始条件为：

$$t=0 \text{ 时, } c_A = c_{A0}, \quad c_S = c_{S0} \quad (4.134)$$

边值条件为：

在球形颗粒中心 $r=0$ 处

$$\frac{\partial c_A}{\partial r} = 0 \quad (4.135)$$

在外表面 $r=R_0$ 处

$$D_A \left(\frac{\partial c_A}{\partial r} \right)_{r=R_0} = k_g (c_{A0} - c_{AS}) \quad (4.136)$$

Wen^[15] 曾使用下列动力学方程对式 (4.132) 和 (4.133) 进行数值

积分：

$$(-r_A)\rho_S = bkc_A^{n_1}c_S^{n_2} \quad (4.137)$$

和

$$(-r_S)\rho_S = kc_A^{n_1}c_S^{n_2} \quad (4.138)$$

当 $n_1=2$ 和 $n_2=1$ 时，积分结果被标绘成图 4.26 和 4.27 两图中的曲线 1—6，表示随着时间增长，颗粒内固相和气相浓度的变化。

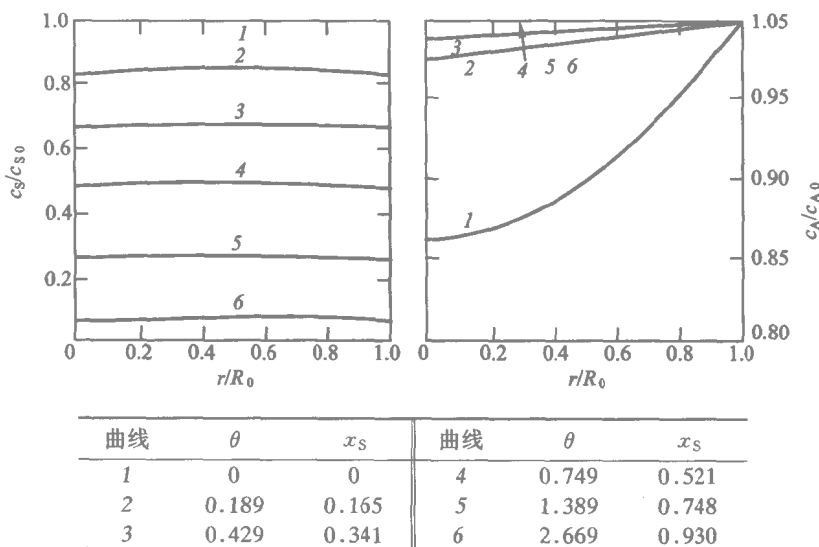


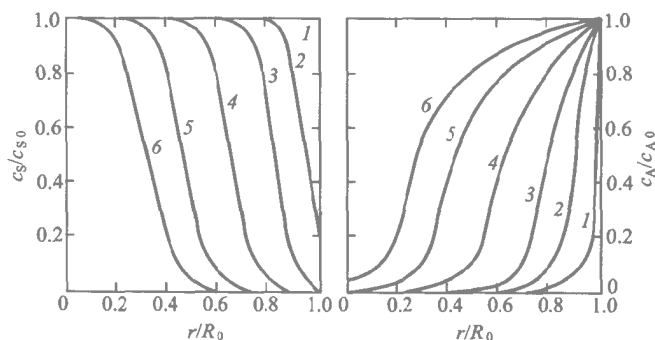
图 4.26 $\phi=1$ 时颗粒内的浓度分布

图 4.26 表示 Thiele 模数

$$\phi = R_0 \sqrt{\frac{bkc_A^{n_1-1}c_S^{n_2}}{D_A}} = 1$$

时的情况。 $\phi=1$ 表示相对于粒内扩散，化学反应是很慢的，颗粒内部实际上没有浓度梯度。因此，这是一种能用均相模型满意描述的情况。图注中的 θ 为实际反应时间与特征反应时间之比， $\theta = kc_{A0}^2 t$ ， x_s 为固相的转化率。

图 4.27 表示 $\phi=70$ 时的情况，这时颗粒内部存在严重的扩散阻力，即相当于反应很快的情况。由图可见，反应开始后不久，靠近颗粒外表面的固相组分即几乎耗尽，形成了灰层，随着反应的进行，灰层逐渐增厚。因此，这种情况可用非均相收缩核模型描述。



曲线	θ	x_s	曲线	θ	x_s
1	0	0	4	10.16	0.708
2	1.84	0.151	5	16.40	0.892
3	4.88	0.417	6	20.56	0.957

图 4.27 $\phi = 70$ 时颗粒内的浓度分布

若固体反应组分的浓度 c_s 能在有限时间内降低为零, 例如对反应固体浓度为零级或拟零级反应的情况, 在求解微分方程式 (4.132) 和 (4.133) 时必须把反应过程分成两个阶段。第一阶段延续到颗粒表面固体反应物浓度变为零, 即在颗粒表面形成灰层为止, 对此阶段可直接求解式 (4.132) 和 (4.133)。第二阶段自颗粒外表面形成灰层起, 一直延续到固体反应物完全耗尽。在第二阶段中, 气相反应物必须先扩散通过灰层, 到达发生反应的前沿, 由此位置再往里才能使用式 (4.132) 和 (4.133)。

在式 (4.132) 中 扩散系数 D_A 是随着反应进行过程中固体性状的变化而变化的。Wen 提出了一种简化处理办法, 即认为 D_A 在反应过程中不是随时变化的, 它的取值只有两种可能: 一个数值是通过未反应或部分反应的固体的扩散系数 D_A ; 另一个数值是通过已完全反应的固体的扩散系数 D'_A 。于是 在第一阶段 式 (4.132) 简化为:

$$\epsilon_s \frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) - (-r_A) \rho_s \quad (4.139)$$

方程式 (4.133) 及初始条件和边界条件均不变。

第二阶段自表面固相反应物浓度达到零时开始, 灰层开始时很薄, 然后逐渐延伸到颗粒中心。在灰层中只有气相反应物的传递, 不再有化学反应 式 (4.132) 简化为:

$$D'_A \left(\frac{\partial^2 c'_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c'_A}{\partial r} \right) = 0 \quad (4.140)$$

式中上标表示灰层的状态和性质。在颗粒内同时发生传质和反应的部分, 方程式 4.132 和(4.133) 依然适用。在颗粒外表面和颗粒中心, 边界条件式(4.135)和(4.136)依然适用。在距颗粒中心 r_m 灰层和反应层的交界处需增加一组边界条件以表示气相反应物浓度 c_A 分布的连续性和在 $r = r_m$ 处扩散通量相等:

$$\begin{aligned} r = r_m \text{ 处} \quad c'_A &= c_A \\ D'_A \frac{\partial c'_A}{\partial r} &= D_A \frac{\partial c_A}{\partial r} \end{aligned} \quad (4.141)$$

Wen 在假设 $D_A = D'_A$ 的条件下 计算了 Thiele 模数取不同数值时固体反应物转化率与量纲为一反应时间的关系, 其结果标绘于图 4.28。图中纵坐标为固相转化率 x_S , 横坐标为量纲为一时间 $\frac{t}{t^*}$, t^* 为固相反应物完全转化所需的时间。图中的虚线表示第一阶段和第二阶段的分界线。由图可见, 当内扩散影响严重时, 如 $\phi > 5$ 时, 第一阶段在固体转化率小于 50% 时即已结束, 所以在后期反应中的一个相当大范围内要采用复杂的第二阶段描述方式。而当内扩散影响很小时, 如 $\phi < 1$ 时, 第一阶段结束时, 固体转化率已超过 90%。在 $\phi = 0$ 的极端情况下, 反应过程始终处于第一阶段。

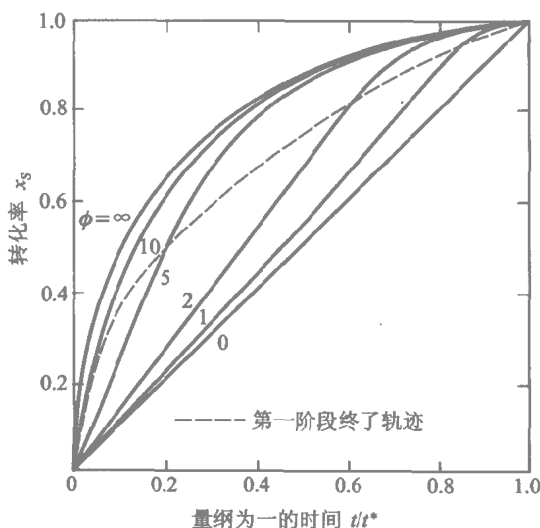


图 4.28 $D_A = D'_A$ 时固体反应物转化率与量纲为一时间的关系

三、缩核模型

缩核模型，也称壳层推进模型，是处理流固相非催化反应最常使用的一种模型。图 4.29 为该模型的示意图。

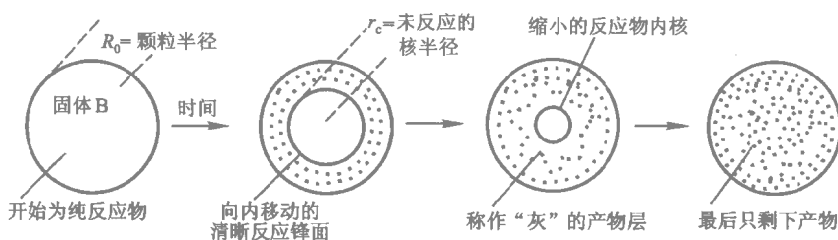


图 4.29 缩核模型示意图

对未反应核是多孔性的流固相非催化反应，能否用缩核模型处理，可用反应速率常数和扩散系数的比值或第三 Damköhler 数 $Da_{III} = \frac{L_p k}{D_A}$ （此处 k 的量纲为长度·时间⁻¹）来判别。Carberry 等^[16]曾指出，对多孔固体，如果缩核模型适用，反应区必定是相当窄的。对进行一级反应的薄片，他们提出缩核模型适用的判据是：在厚度 δ 小于薄片半厚度的 $\frac{1}{50}$ 的反应区内气相组分的浓度降 $\frac{c_{A1}}{c_{A2}}$ 达 $\frac{1}{50}$ 。由此可求得 Thiele 模数

$$\phi = L_p \sqrt{\frac{kS}{D_A}} \quad (4.142)$$

应大于 200 式中 L_p 为催化剂颗粒的定性尺寸，所以 $\frac{1}{L_p}$ 为单位体积颗粒的外表面积， S 则为单位体积颗粒的总表面积。

根据 ϕ 和 Da_{III} 的定义可得 $Da_{III} = \frac{\phi^2}{L_p S}$ ，因此缩核模型适用的必要条件是：

$$Da_{III} = \frac{L_p k}{D_A} \geq \frac{4 \times 10^4}{L_p S} \quad (4.143)$$

若未反应核是无孔的，这时 D_A 接近零， Da_{III} 趋近无穷大，式 (4.143) 自然能满足。

1. 缩核模型的计算^[17]

设在一球形颗粒中进行如下气固相非催化反应



因为反应是不可逆的，当缩核模型适用时，整个过程可设想成由以下三个串联步骤组成：

- (1) 组分 A 经过气膜扩散到固体外表面；
- (2) 组分 A 通过灰层扩散到未反应核表面上；
- (3) 在未反应核表面上，组分 A 和 B 进行反应。

这些步骤的阻力可能相差很大，当某步骤的阻力大大超过其余步骤的阻力时，该步骤就成为过程的控制步骤。下面我们先分别讨论上述各步骤为控制步骤时过程的计算方法。

(1) 气膜扩散控制

这时固体表面上组分 A 的浓度为零，反应期间组分 A 的传质速率为：

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi R_0^2 k_g c_{Ab} \quad (4.144)$$

设固体中 B 的摩尔密度为 $\rho_m (\text{mol}/\text{m}^3)$ 由于组分 B 的减少表现为未反应核的缩小，故组分 B 的反应速率可表示为：

$$-\frac{dN_B}{dt} = -4\pi \rho_m r_c^2 \frac{dr_c}{dt} \quad (4.145)$$

式中 r_c 为未反应核的半径。

根据化学计量关系，必有

$$-\frac{dN_A}{dt} = -b \frac{dN_B}{dt} \quad (4.146)$$

将式 (4.144) 和 (4.145) 代入上式得：

$$-\frac{\rho_m r_c^2}{R_0^2} \frac{dr_c}{dt} = \frac{1}{b} k_g c_{Ab}$$

利用初始条件

$$t = 0 \text{ 时} \quad r_c = R_0$$

将上式积分得：

$$t = \frac{b\rho_m R_0}{3k_g c_{Ab}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R_0} \right)^3 \right] \quad (4.147)$$

只要令上式中 $r_c = 0$ ，即可求得颗粒全部反应完毕所需的时间：

$$t^* = \frac{b\rho_m R_0}{3k_g c_{Ab}} \quad (4.148)$$

(2) 灰层扩散控制

在反应过程中，气相反应物 A 和反应面都在向球形粒子的中心移动，但对气固相反应系统，组分 A 的传递速度比反应面的移动速度快得多，因此，在某一微小时间间隔内，可以近似地把反应面看成是静止的，故在这一时间间隔内，组分 A 的传递速率可看成是恒定的：

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 D_A \frac{dc_A}{dr} = \text{常数} \quad (4.149)$$

利用边值条件：

$$\begin{aligned} r = R_0 \text{ 处} & \quad c_A = c_{Ab} \\ r = r_c \text{ 处} & \quad c_A = 0 \end{aligned}$$

对式(4.149) 进行积分得：

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R_0} \right) = 4\pi D_A c_{Ab} \quad (4.150)$$

将式(4.145) 和(4.146)代入上式，并利用初始条件：

$$t = 0 \text{ 时} \quad r_c = R_0$$

可得：

$$-\rho_m \int_{R_0}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R_0} \right) r_c^2 dr_c = \frac{1}{b} D_A c_{Ab} \int_0^t dt \quad (4.151)$$

积分后有：

$$t = \frac{b\rho_m R_0^2}{6D_A c_{Ab}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R_0} \right)^3 \right] \quad (4.152)$$

同样可令 $r_c = 0$ ，求得颗粒全部反应完毕所需的时间：

$$t^* = \frac{b\rho_m R_0^2}{6D_A c_{Ab}} \quad (4.153)$$

(3) 表面反应控制

要应用缩核模型，这种情况显然只可能发生在未反应核是无孔的，即气相组分 A 不能渗入未反应核时。由于是化学反应控制，故固相组分的

消耗速率与灰层的存在与否无关，而仅与未反应核的表面积成正比，故有：

$$-\frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{b} 4\pi r_c^2 k_{c_{Ab}} \quad (4.154)$$

将式 (4.145) 代入得：

$$-4\pi\rho_m r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = \frac{1}{b} 4\pi r_c^2 k_{c_{Ab}} \quad (4.155)$$

用初始条件：\$t=0\$ 时，\$r_c=R_0\$ 对上式进行积分，得：

$$t = \frac{b\rho_m}{k_{c_{Ab}}} (R_0 - r_c) \quad (4.156)$$

因此，固体颗粒完全反应所需的时间为：

$$t^* = \frac{b\rho_m R_0}{k_{c_{Ab}}} \quad (4.157)$$

上面的讨论限于过程阻力完全集中在某一步骤中的情况。由于这些步骤是相互串联的，因此如果每一步的阻力都是不可忽略的，则固体颗粒反应完毕所需的时间即为按上述方法计算的每一步所需时间之和，即：

$$t^* = \frac{b\rho_m R_0}{c_{Ab}} \left(\frac{1}{3k_g} + \frac{R_0}{6D_A} + \frac{1}{k} \right) \quad (4.158)$$

而每一步骤所需要的时间则代表了该步骤阻力的相对大小。

同样可求得反应时间和未反应核半径的关系为：

$$t = \frac{b\rho_m R_0}{c_{Ab}} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{k_g} - \frac{R_0}{D_A} \right) \left(1 - \frac{r_c^3}{R_0^3} \right) + \frac{R_0}{2D_A} \left(1 - \frac{r_c^2}{R_0^2} \right) + \frac{1}{k} \left(1 - \frac{r_c}{R_0} \right) \right] \quad (4.159)$$

固相组分的转化率可定义为：

$$x_s = 1 - \left(\frac{r_c}{R_0} \right)^3$$

因此，由式 (4.159) 可得到反应时间和转化率的关系

$$t = \frac{b\rho_m R_0}{c_{Ab}} \left\{ \frac{1}{3} \left(\frac{1}{k_g} - \frac{R_0}{D_A} \right) x_s + \frac{R_0}{2D_A} [1 - (1 - x_s)^{\frac{2}{3}}] + \frac{1}{k} [1 - (1 - x_s)^{\frac{1}{3}}] \right\} \quad (4.160)$$

当气膜扩散为过程的控制步骤时，式 (4.160) 化简为：

$$t = \frac{b\rho_m R_0}{3k_g c_{Ab}} x_S \quad (4.161)$$

当灰层扩散为过程的控制步骤时，式(4.160)化简为：

$$t = \frac{b\rho_m R_0^2}{6D_{Ac} c_{Ab}} \left[1 - 3(1 - x_S)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_S) \right] \quad (4.162)$$

当表面反应为过程的控制步骤时，式(4.160)化简为：

$$t = \frac{b\rho_m R_0}{k c_{Ab}} \left[1 - (1 - x_S)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (4.163)$$

例 4-5 在一移动床反应器内煅烧某种粒径为 5 mm 的球形固体颗粒，已知此时过程为灰层扩散控制，当颗粒停留时间为 30 min 时，转化率为 98%。现因处理量增加，致使停留时间缩短为 25 min，计算这时颗粒的转化率为多少？若要求颗粒的转化率保持在 98%，颗粒直径应减小为多少？计算时可假设粒径缩小时，速率控制步骤未发生变化，请讨论计算所得结果能否确保达到预定目的。

解：5 mm 颗粒完全转化所需的时间

$$\begin{aligned} t^* &= \frac{t}{1 + 2(1 - x_S) - 3(1 - x_S)^{2/3}} \\ &= \frac{30}{1 + 2 \times 0.02 - 3 \times 0.02^{2/3}} \\ &= 36.62 \text{ min} \end{aligned}$$

当停留时间缩短为 25 min 时，转化率 x_S 可由下式通过试差计算得到

$$25 = 36.62 [1 + 2(1 - x_S) - 3(1 - x_S)^{2/3}]$$

即

$$-0.317 = 2(1 - x_S) - 3(1 - x_S)^{2/3}$$

试差计算过程如下：

$x_S = 0.9$	$2(1 - x_S) - 3(1 - x_S)^{2/3} = -0.446$
0.93	-0.369
0.95	-0.307
0.94	-0.339
0.945	-0.323
0.947	-0.317

即停留时间为 25 min 时，转化率 x_S 减小为 94.7%。

为使停留时间为 25 min 时颗粒的转化率仍保持在 98%，颗粒的直径应缩小，若速率控制步骤仍为灰层扩散控制，缩小后颗粒完全转化所需时间应为：

$$t_1^* = \frac{t^* \times 25}{30} = \frac{36.62 \times 25}{30} = 30.52 \text{ min}$$

颗粒直径为：

$$d_{pl} = d_p \sqrt{\frac{t_1^*}{t^*}} = 5 \sqrt{\frac{30.52}{36.62}} = 4.56 \text{ mm}$$

讨论：当颗粒直径缩小时，速率控制步骤可能由灰层扩散控制转变为表面反应控制，若发生了这种转变，上面计算得到的粒径可能偏大。因为当表面反应控制时，随粒径缩小，完全转化所需时间的减小幅度将小于灰层扩散控制时。

2. 速率控制步骤的判别

在用缩核模型对气固相非催化反应过程进行分析时往往需要判别是否存在速率控制步骤，以及哪一步骤为速率控制步骤。这可从以下几方面着手：

(1) 灰层的扩散阻力通常比气膜扩散阻力大得多，所以只要有灰层存在，气膜扩散阻力一般可忽略。

(2) 对同一粒径颗粒的转化率 - 时间数据进行标绘，由式 (4.162) 和式 (4.163) 可知当灰层扩散控制时， t 与 $[1 - 3(1 - x_s)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_s)]$ 呈线性关系；当表面反应控制时， t 与 $[1 - (1 - x_s)^{\frac{1}{3}}]$ 呈线性关系。也可根据转化率时间数据，分别用式 (4.162) 和式 (4.163) 计算颗粒完全转化所需的时间 t^* 。若由式 (4.162) 计算得到的时间 t^* 为常数，则为灰层扩散控制；反之，若由式 (4.163) 计算得到的时间 t^* 为常数，则为表面反应控制。

(3) 根据在相同反应条件下不同粒径的颗粒达到同一转化率所需的时间进行判别。气膜扩散控制时，由式 (4.161) 可知达到一定转化率所需的时间和 $\frac{R_0}{k_g}$ 成正比，而由 k_g 的计算式 $\frac{k_g \rho}{F} Sc^{2/3} = \frac{0.725}{Re^{0.41} - 0.15}$ 知 k_g 正比于 $Re^{-0.41}$ 即 $R_0^{-0.41}$ 因此当气膜扩散控制时达到一定转化率所需的时间约和 $R_0^{1.4}$ 成正比；灰层扩散控制时，由式 (4.162) 可知达到一定转化率所需的时间正比于 R_0^2 而表面反应控制时由式 (4.163) 可知达到一定转化率所需的时间正比于 R_0 。显而易见，随着粒径增大，处于灰层扩散控制时反应速率的下降比处于反应控制时更快，或者说随着粒径增大，灰层阻力的增加比表面反应阻力的增加快，若在一定粒径下过程为表面反应控制，随着粒径增大，终将转化为灰层扩散控制。因此，将反应控制机理外推到较大颗粒是不可靠的，而外推至较小颗粒则是可靠的；反之，将灰层扩散控制机理外推到较大颗粒是可靠的，外推至较小颗粒则是不可靠的。

例 4-6 在恒温下在气流中焙烧直径为 2 mm 的硫化物矿球形颗粒，定期取

出少量矿样，经过粉碎和分析得到如下结果：

时间/min	15	30	60
转化率	0.334	0.584	0.880

设缩核模型适用，试根据上述实验数据确定该过程的速率控制步骤，并计算 2 mm 颗粒和 0.5 mm 颗粒完全转化所需的时间。

解：将时间 t 分别对 $[1 - 3(1 - x_S)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_S)]$ 和 $[1 - (1 - x_S)^{\frac{1}{3}}]$ 作图，根据它们是否符合线性关系进行判别。

t	x_S	$[1 - 3(1 - x_S)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_S)]$	$[1 - (1 - x_S)^{\frac{1}{3}}]$
15	0.334	0.044	0.127
30	0.584	0.161	0.253
60	0.880	0.511	0.506

由图 4.30 可见，该过程为表面反应控制。由图 4.30(b)的直线斜率可得 2 mm 颗粒完全反应所需的时间为

$t_2^* = 118 \text{ min}$

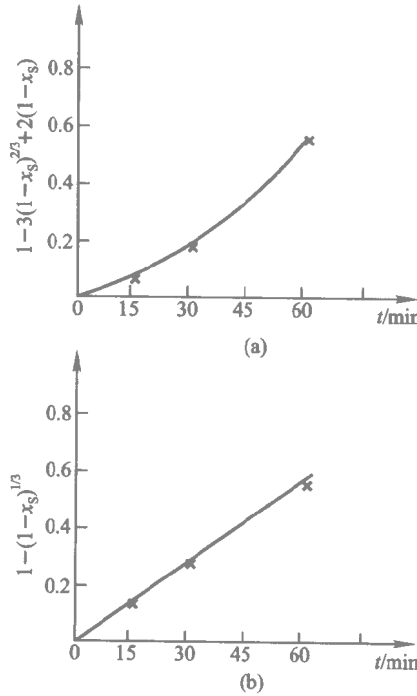


图 4.30 例 4-7 速率控制步骤的判别

由前面分析可知,焙烧 0.5 mm 颗粒时也为表面反应控制,完全反应所需时间与粒径成正比,所以:

$$\tau_{0.5}^* = 118 \times \frac{0.5}{2} = 29.5 \text{ min}$$

在以上各节中详细分析了气固相反应过程中微元(颗粒)尺度的传递过程对表观反应速率的影响,由此可得到以下几个重要概念:

(1) 在不同的反应体系中,由于极限反应速率和极限传递速率相对大小的差异,可能表现出完全不同的过程特征。判断在一定反应条件下是否存在速率控制步骤,以及哪一步骤为速率控制步骤,对反应器型式和操作条件的选择,以及确定强化过程可采取的方法具有决定性的作用。

(2) 当存在速率控制步骤时,过程的分析和计算可以大为简化。当反应相外传质为速率控制步骤时,气固相反应过程可作为传质过程处理,当化学反应为速率控制步骤时,气固相反应过程可作为均相反应过程处理。

(3) 从工程的观点看,以上各节中述及的各种计算式和图表的主要作用是对问题进行定性分析和判断,而不是定量计算,其原因是有些参数(如催化剂内部有效扩散系数)的准确值不易获得。定性分析和判断的主要目的则是获得对速率控制步骤的认识。

这些概念对其他非均相反应过程,如第六、第七章中将要讨论的气液相反应过程和气液固三相反应过程同样适用。

第六节 气固相反应器的分类和选型

在反应过程开发中,对每一类反应都会有几种不同形式的反应器可供选择。如对气固相反应,常用的反应器有固定床反应器、流化床反应器、移动床反应器等;对气液相反应,常用的反应器有鼓泡塔反应器、填料塔反应器、通气搅拌釜式反应器等;对气液固三相反应,常用的反应器有滴流床反应器、淤浆反应器、三相流化床反应器等。

不同形式的反应器具有不同的传递过程特征。传递过程虽然不能改变化学反应本身的规律,但它们能影响反应器中的浓度分布和温度分布,从而影响反应结果——速率和选择性。反应器的选型也就是要根据化学反应的特征,选择一种其传递过程能形成对该反应比较有利的浓度分布和温度分布的反应器,以达到安全、高效、低耗地实现化学反应的目的。因此,不难想见反应器的选型将是反应过程开发中一项事关全局的决策。

还需指出的是，并非一定要当化学反应的全部特征都被认识之后，才能作出有关工业反应器选型的决策。往往会有这样的情况，化学反应的某一特征对反应器的选型会起决定性的作用。因此，在认识化学反应特征的过程中，应不断判断每一项新发现的反应特征对反应器的选型会有什么作用，以及是否能对反应器的选型作出决策了。尽早决定工业反应器的选型，对加快反应过程开发的进度往往会带来很大的好处，因为随着工业反应器选型的不同，应采用的开发方法和部署也可能有很大的差异。

要根据化学反应的特征就工业反应器的形式作出正确的选择，当然必须对不同形式反应器的传递特征有比较深入的了解。本节将就气固相反应常用的三类反应器的传递特征以及进行气固相反应器选型时应考虑的主要问题作一介绍。用于其它类型反应过程的反应器的传递特征和选型时应考虑的主要问题将在相关章节中讨论。

一、固定床反应器

凡是流体通过静止不动的固体催化剂或固体反应物所形成的床层而进行反应的装置称作固定床反应器，工业上以气相反应物通过固体催化剂床层的气固相固定床催化反应器最为重要。表 4.4 列出了一些主要的固定床催化反应过程。

表 4.4 主要固定床催化反应过程

基本化学工业	石油化学工业
烃类水蒸气转化制合成气	催化重整
一氧化碳变换	正构烷烃异构化
一氧化碳甲烷化	丁烯氧化脱氢制丁二烯
氨合成	苯氧化制顺酐
二氧化硫催化	氧化萘（邻二甲苯）氧化制苯酐
甲醇合成	苯加氢制环己烷
	乙苯脱氢制苯乙烯

固定床反应器的主要优点是床层内流体的流动接近活塞流，可用少量的催化剂和较小的反应器容积获得较大的生产能力，当伴有串联副反应时，可获得较高的选择性。此外，结构简单、操作方便，催化剂机械磨损小，也是固定床反应器获得广泛应用的重要原因。

固定床反应器的主要缺点是传热能力差，这是因为催化剂的载体往往是导热性能较差的物质。化学反应多伴有热效应，而且温度对反应结果的影响十分灵敏，因此对热效应大的反应过程，传热与控温问题就成为

固定床技术中的难点。固定床反应器的另一缺点是在操作过程中，催化剂不能更换，因此对催化剂需频繁再生的反应过程不宜使用。此外，由于床层压力降的限制，固定床反应器中催化剂粒度一般不小于 1.5 mm 对高温下进行的快速反应，可能导致较严重的内扩散影响。

固定床反应器有三种基本形式：绝热式、多段绝热式和列管（多管）式。

绝热式固定床反应器尚可分为轴向反应器和径向反应器。轴向绝热式固定床反应器如图 4.31(a)所示。这种反应器结构最简单，它实际上就是一个圆筒形容器，容器下部有一多孔分布板，催化剂均匀堆置其上形成床层，预热到一定温度的反应物料自上而下流过床层进行反应，床层同外界无热交换。径向绝热式固定床反应器，如图 4.31(b)所示。径向反应器的结构较轴向反应器复杂，催化剂装载于两个同心圆筒构成的环隙中，流体沿径向流过床层，可采用离心流动或向心流动。径向反应器的优点是流体流过的距离较短，流道截面积较大，与轴向反应器相比，床层阻力可大大降低。例如，床高与半径比为 4 的固定床反应器，径向反应器的床层阻力仅为轴向反应器的 $\frac{1}{16}$ [18]。

多段绝热式固定床反应器系由多个绝热床组成，段间可以进行间接换热，或直接引入气体反应物（或惰性组分）以控制反应器内的轴向温度分布。图 4.32 是用于 SO_2 转化的多段绝热反应器，段间引入冷空气进行冷激。对于这类可逆放热反应过程，可通过段间换热形成先高后低的温度序列以利于提高转化率。

列管式固定床反应器，如图 4.33 所示。这种反应器由多根管径通常为 25~50 mm 的反应管并联构成，管数可能多达万根以上。管内（或管间）装催化剂 载热体流经管间 或管内 进行加热或冷却

此外，还可将上述基本形式的反应器串联组合，一般为多个绝热式反应器相互串联，反应器之间设换热器或补充物料调节下一反应器的入口

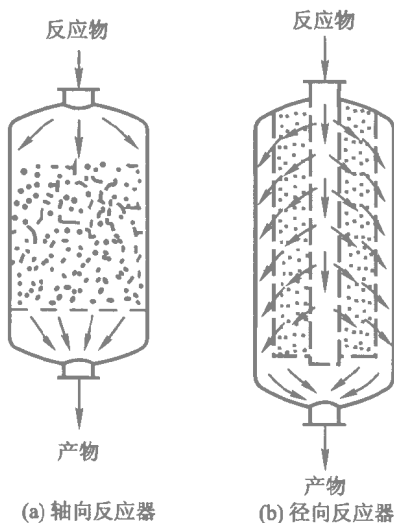


图 4.31 绝热式固定床反应器

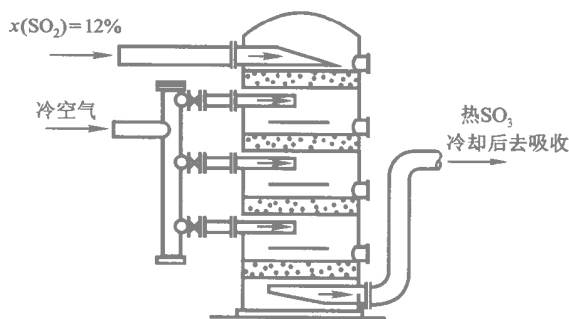


图 4.32 多段绝热式固定床反应器

温度，但也有将列管式反应器和绝热式反应器互相组合的。

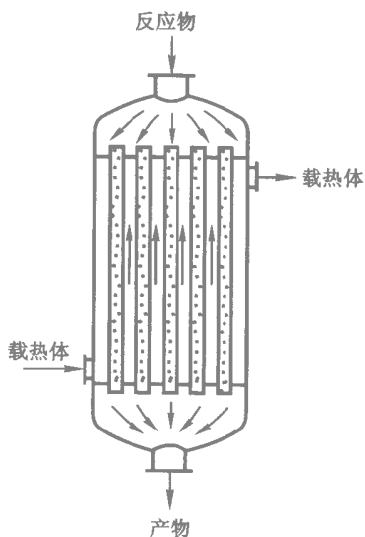


图 4.33 列管式固定床反应器

二、流化床反应器

流化床反应器是利用气体或液体自下而上通过固体颗粒层而使固体颗粒处于悬浮运动状态，并进行气固相反应或液固相反应的反应器。早在 20 世纪 20 年代就出现了利用流态化技术进行粉煤气化的温克勒炉，当时所用的流化床反应器高 13m，床层截面积 12m^2 ，规模已不小。但流态化技术发展过程中最重要的成就是第二次世界大战期间开发成功的流

化催化裂化技术，它实现了在催化裂化反应器和再生器之间连续输送大量固体催化剂，显示了固定床和移动床催化裂化技术无法比拟的优越性。此后，流化床反应器在许多重要的化工、炼油、冶金生产过程中获得了应用，如黄铁矿的流态化焙烧、丙烯氨氧化制丙烯腈、萘氧化制苯酐、乙烯氧氯化制二氯乙烷、费托合成生产人造石油等。

1. 流态化现象

现以气固系统来说明流态化现象。当气体自下而上通过堆放于分布板上的固体颗粒床层时，随着气速的增大颗粒层状态的变化如图 4.34 所示。当通过床层的流速较小时，流体和颗粒表面间的摩擦而产生压力降小于单位床层截面上的颗粒净重（颗粒重量与同体积流体重量之差），颗粒之间仍保持相对静止和相互接触，这时床层处于固定床阶段。在固定床阶段，随着流速增大，床层空隙率保持不变，而通过床层的压降则逐渐增大。当流速增大到通过床层的压降和单位床层截面上的颗粒净重相等时，颗粒之间不再相互支撑，而开始悬浮于流体之中。此时的流速（常以空管流速表示）称为临界流化速度 u_{mf} 。

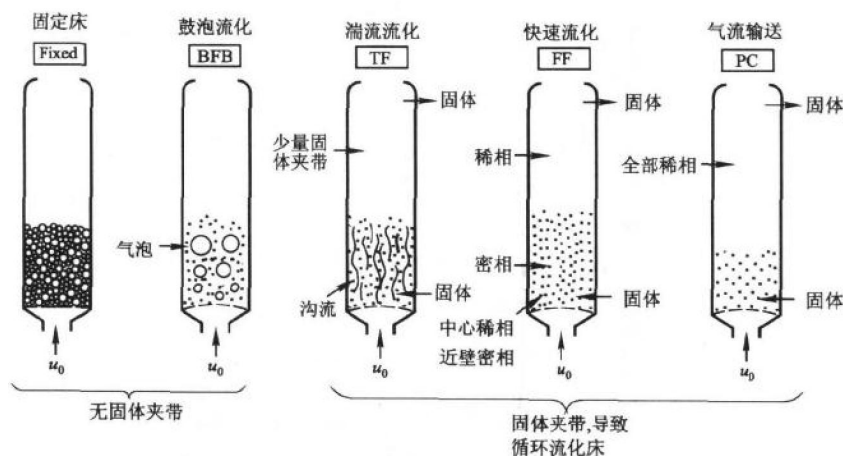


图 4.34 随气速增加气固接触的不同状态

一旦气速超过临界流化速度，床层中就会出现气泡，在床层中形成两个空隙率不同的相：含颗粒较少的气泡相和含颗粒较多的乳化相，这时床层处于鼓泡流化床 (BFB) 状态。在分布板上生成的气泡在上升过程中会逐渐长大，并可能发生气泡的合并和分裂。

气泡的存在影响了气固间的均匀接触，当由于设计或操作不当导致出现沟流或腾涌时，气固接触将进一步恶化。沟流指颗粒床层中出现通

道，大量气体短路通过床层，使床层其余部分仍处于固定床状态（死床）。导致沟流的原因有：分布板设计不当；颗粒细而密度大，且形状不规则；颗粒有粘附性或湿含量较大。腾涌则指气泡直径增大到接近床层直径时的操作状态，这时气泡会将其上部的固体颗粒托举上升，当气泡破裂时这些颗粒将突然下落，造成床层剧烈振动，除影响气固间的均匀接触外，还会加速颗粒和设备的磨损。粗颗粒、高径比大的流化床容易发生腾涌。

随着气速继续增大，流化状态将由鼓泡床转变为湍流床，在湍流床中气泡寿命很短，床层密度比较均匀。当气流速度超过极限流化速度（即颗粒的自由沉降速度）时，被气流夹带而离开床层的固体颗粒量急剧上升，进入快速流化状态。进一步提高气流速度，固体颗粒将全部被气流夹带而离开床层，是为气流输送状态。

处于不同流化状态下床层中固相分率随床高的变化如图 4.35 所示，由图可见，随着气速增加，固体颗粒逐渐均匀散布到整个容器。

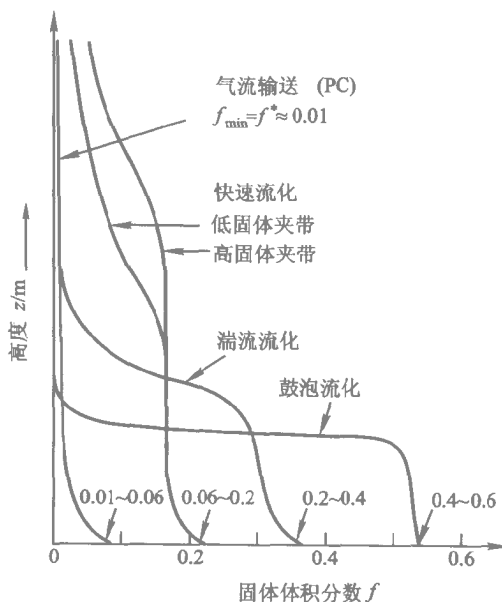


图 4.35 不同流化状态下床层中固体颗粒的分布

随着具有更高活性的催化剂不断出现，流化床的操作气速不断提高，处于湍流床、快速床和气流输送状态的工业流化床反应器日益增多。由于在这几种流化状态下，均会有大量固体颗粒被气流夹带而离开反应器，要维持连续操作，必须不断向反应器中补充固体颗粒，在工业上通常采用

循环流化床来实现。因此处于这三种状态的流化床常被合称为循环流化床。

2. 流化床反应器的优缺点

流化床反应器（图 4.36）通常为一直立的圆筒型容器，容器下部一般设有分布板，细颗粒状的固体物料装填在容器内，流体向上通过颗粒层，当流速足够大时，颗粒浮起，呈现流化状态。由于气固流化床内通常出现气泡相和乳化相，状似液体沸腾，因而气固流化床反应器亦称为沸腾床反应器。

按加工对象，流化床反应器可分为两类：一类的加工对象主要是固体，如矿石的焙烧，为固相加工过程。用于固相加工过程的流化床反应器都有固体物料连续进料和出料装置。另一类的加工对象主要是流体，固体为催化剂，如重油催化裂化、丙烯氨氧化等，为催化反应过程或流体相加工过程。用于流体相加工过程的流化床反应器是否设置固体物料连续进出料装置视固体物料性状变化的速率而定。如果固体物料性状变化很快，则需设置固体物料连续进出料装置；如果固体物料性状在相当长时间内（如半年或一年）不发生明显变化，则可不设置固体物料连续进出料装置。

与固定床反应器相比，流化床反应器的优点是：

（1）流体和颗粒的运动使床层具有良好的传热性能。这包括床层内部的传热以及床层和传热面之间的传热。当气速远超过临界流化速度时，由于固体颗粒的快速运动和比热容较大，床层内部的传热极为迅速，据估计流化床内的有效导热系数为银的 100 倍。因此，即使在直径为 10 m 的大床层内，其径向、轴向温度分布均十分均匀。在床层和传热面之间，固体颗粒的剧烈运动，破坏了传热面附近的层流边界层，其传热系数比空管和固定床都高得多，可达 $400 \sim 1600 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})^{[19]}$ 。

（2）比较容易实现固体物料的连续输入和输出。在流化条件下，固体颗粒犹如流体一样具有流动性，可连续地进入反应器和从反应器中排出。例如，在流化催化裂化装置中，裂化反应器中因积炭而失去活性的催化剂连续地从反应器中排出，并连续地进入流化再生器，在再生器中用空气烧掉催化剂上的积炭，恢复了活性的催化剂再返回裂化反应器。

（3）可以使用粒度很小的固体物料或催化剂。在固定床反应器中，固体颗粒的直径很少有小于 1.5 mm 的，以避免床层压降过大。而在流化床反应器中床层压降仅与单位截面积的颗粒重量有关，因此可以使粒度仅为几十微米的细颗粒。对于催化反应，采用细颗粒催化剂不仅可消除内扩散阻力，充分发挥催化剂的效能，而且可以抑制串联副反应。对

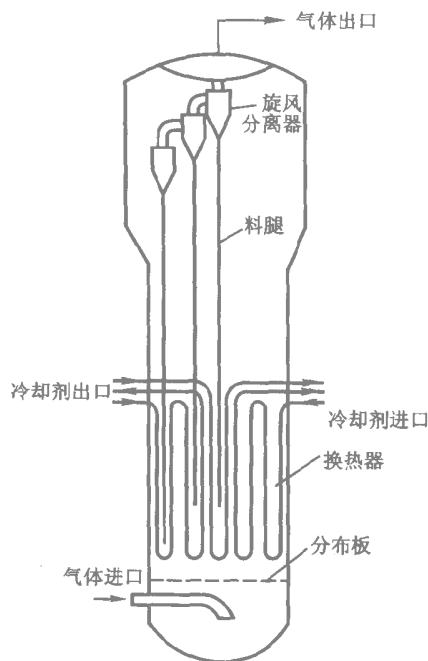


图 4.36 流化床反应器

于非催化反应，采用细颗粒固体物料，也可使反应速率明显提高。

但是，在具有上述突出优点的同时，流化床反应器也存在一些严重的缺点：

(1) 气固流化床中，大量气体以气泡形式通过床层，气固接触严重不均，导致气体反应很不完全，其转化率往往比全混流反应器还低，因此，不适宜用于要求单程转化率很高的反应。

(2) 固体颗粒的运动方式接近全混流，停留时间相差很大，对固相加工过程，会造成固相转化率的不均匀。固体颗粒的混合还会夹带部分气体，造成气体的返混，影响气体的转化率，当存在串联副反应时，会降低选择性。

(3) 固体颗粒间以及颗粒和器壁间的磨损会产生大量细粉，被气体夹带而出，造成催化剂损失和环境污染，必须设置高效的旋风分离器等粒子回收装置。

(4) 流化床反应器的放大远较固定床反应器困难。主要原因是小直径低床层的实验室反应器中和大直径高床层的工业反应器中，气泡的行为往往迥然不同。

三、移动床反应器

在移动床反应器中，固体反应物或催化剂自反应器顶部连续加入，在反应过程中逐渐下移，最后自反应器底部连续卸出。气体（或液体）反应物可自下而上或自上而下通过固体颗粒床层，以进行反应。由于反应器中固体颗粒之间基本上没有相对运动，但却有整个颗粒层的下移运动，因此，也可将其看成是一种移动的固定床反应器。

工业上移动床反应器的主要应用有：煤的气化、石脑油的连续催化重整、二甲苯异构化和连续法离子交换水处理等过程。

与固定床反应器和流化床反应器相比，移动床反应器的主要优点是：

（1）固体物料可以连续进出反应器，而且可以在较大范围内独立改变固体和流体的停留时间，对固体物料性状以中等速度变化的反应过程也能适用；

（2）固体和流体的运动均接近活塞流，返混较小，对固相加工过程，固相转化率比较均匀，对气相加工过程，则可达到较高的单位体积生产能力。

移动床反应器的主要缺点是：

（1）控制固体颗粒的均匀下移往往需要比较复杂的机械装置，特别是当反应在高温高压下进行，密封、磨损问题更不易解决；

（2）床层的传热性能差，和固定床反应器相近。

四、气固相反应器的选型

反应热效应是影响气固相反应器选型的重要因素。在确定反应器的选型时，需要了解反应热和绝热温升的大小，以及反应系统允许的温度范围。所谓允许温度范围可从不同的角度去理解。催化剂有其自身的适用温度范围，温度过低时催化剂的活性不能充分发挥，超过最高允许温度则可使催化剂损坏。但从反应本身的角度，也许应在低于催化剂能承受的温度下操作以保持要求的选择性，这是从选择性考虑的允许温度范围。

单段绝热固定床反应器由于结构简单往往成为首先考虑的对象。但这种反应器在反应过程中无法和外界进行热交换，反应放出或吸收的热量将全部用于升高或降低反应气流温度，气体的比热容又很小，因此当反应热效应较大时，这种简单的反应器构型未必可行。例如，对强吸热反应，温度的降低可能使反应在达到预期的转化率之前已实际停止，在石脑油催化重整和乙苯脱氢制苯乙烯等反应过程中都可能出现这种情况。对强放热反应，则可能由于各种原因需对反应引起的温升加以限制：可

逆反应，如氨、甲醇的合成、二氧化硫的接触氧化，温度升高会降低平衡转化率；② 过大的温升会损坏催化剂甚至反应器；③ 对副反应活化能大于主反应活化能的过程，温升会导致目的产物选择性降低，在萘氧化制苯酐、乙烯氧化制环氧乙烷等烃类部分氧化反应中，都会遇到这种情况。

对反应物进行稀释以降低绝热温升是解决上述问题常用的方法之一，例如在催化剂烧焦再生时用水蒸气或氮气降低氧分压，在苯气相乙基化制乙苯反应中使苯大大过量等。但这种方法会降低反应器的生产强度，增加过程的能耗，而且在经济上可以接受的范围内，仅用这种方法往往还不能完全解决上述问题。更常用的方法是把催化剂层分为若干段，在段间进行热交换，使反应物流在进入下一段床层前升高或降低到合适的温度。

段间换热可以用热交换器。图 4.37 为段间换热的催化重整多段绝热反应器，反应器分为三段，每一段都是绝热操作，段间用加热炉升高反应物流的温度。也可采用在段间引入冷（或热）反应物（或某种惰性载热体）的方式来降低或升高反应物流温度，通常称为冷激，如图 4.32 所示的段间冷激的二氧化硫氧化多段绝热反应器。冷激式反应器结构简单，但存在反应物系浓度是否合适的问题。

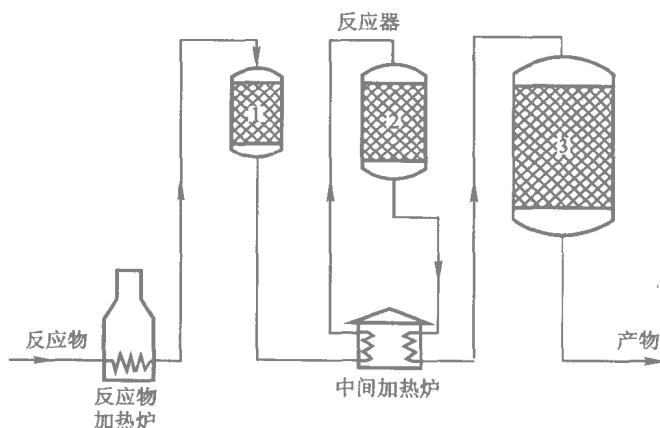


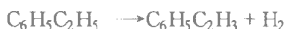
图 4.37 催化重整多段绝热反应器

为了结构不致过于复杂，便于操作控制，工业上多段固定床绝热反应器的段数一般不超过 5 段。但对烃类氧化这类强放热反应，为了限制每段床层的温升，需要的段数可能会多到不经济的程度。这时列管式反应器可能成为更有利的选择。在列管式反应器中，在反应的同时进行传热，

以便将反应温度始终保持在允许的水平上。但是对热效应特别大的反应,在进口段由于反应物浓度高,放热量大,物料温度将急剧升高,但随着反应物的消耗,放热速率逐渐减小,物料温度又会逐渐下降,因此床层中会出现一温度最高点——热点。热点温度对冷却介质温度、反应物进口浓度、温度的变化往往十分敏感,称作参数敏感性。冷却介质温度的略微上升即可能导致热点温度大幅度升高是参数敏感性的典型例子。为了降低参数敏感性,应采用大的单位床层传热面积。但有时即使采用直径 25 mm 的细管,仍可能因设计或操作不当而造成床层温度急剧上升——飞温。这不仅会使反应选择性严重恶化,而且可能损坏催化剂和反应器。这一问题将在第五章第六节中详细讨论。

对上述强放热反应过程,流化床反应器显然有其突出的优越性。在流化床反应器中,大热容量的固体颗粒的循环运动,能有效消除床层可能发生的局部过热,床层和换热面之间的高传热系数,有助于使反应器满足热稳定性的要求。

例 4-7 在绝热固定床反应器中进行乙苯脱氢反应:



其动力学方程为:

$$(-r_E) = k \left(p_E - \frac{p_S p_H}{K} \right) \quad \text{单位: kmol}/(\text{kg cat} \cdot \text{h})$$

下标 E、S、H 分别代表乙苯、苯乙烯和氢 分压单位为 MPa 反应速率常数和化学平衡常数与温度的关系分别为

$$k = 126\,000 \, e^{-\frac{11\,000}{T}} \quad \text{kmol}/(\text{kg cat} \cdot \text{MPa} \cdot \text{h})$$

$$K = 0.0\,027 \, e^{0.021(T-773)} \quad \text{MPa}$$

已知乙苯进料量为 1 000 kg/h 水蒸气进料量为 2 500 kg/h,催化剂装填量为 1 500 kg,反应器平均操作压力为 0.12 MPa 反应物流进口温度为 630 ℃ 试计算下述两种反应器构型的转化率。

(1) 单段绝热反应器;

(2) 两段绝热反应器,两段反应器催化剂装量均为 750 kg,出一段反应器后,反应物流加热升温至 630 ℃,再进入第二段反应器。

反应热 $(-\Delta H) = -140\,000 \text{ kJ/kmol}$ 反应混合物比定压热容 $c_p = 2.18 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

解:根据进料配比,1 kg 进料中含乙苯 285.7 g = 2.70 mol 所以绝热温升

$$\Delta T_{ad} = \frac{-140 \times 2.70}{2.18} = -173.4 \text{ K}$$

第一段反应器中反应物流温度和转化率有如下关系:

表 4.5 单段绝热反应器乙苯转化率

x_E	$\frac{T}{K}$	$\frac{k}{\text{kmol} \cdot (\text{kg cat} \cdot \text{MPa} \cdot \text{h})^{-1}}$	$\frac{K}{\text{MPa}}$	$\frac{p_E}{\text{MPa}}$	$\frac{p_S(p_H)}{\text{MPa}}$	$\frac{r_E}{\text{kmol} \cdot (\text{kg cat} \cdot \text{h})^{-1}}$	$\frac{\bar{r}_E}{\text{kmol} \cdot (\text{kg cat} \cdot \text{h})^{-1}}$	$\frac{\Delta m}{\text{kg}}$	$\frac{m}{\text{kg}}$
0	903.2	0.0647	0.415	0.007 63	0	4.94×10^{-3}			
0.05	894.5	0.0575	0.346	0.007 22	3.80×10^{-4}	4.15×10^{-3}	4.55×10^{-3}	103.7	103.7
0.10	885.8	0.0510	0.289	0.006 82	7.58×10^{-4}	3.47×10^{-3}	3.81×10^{-3}	123.8	227.5
0.15	877.2	0.0451	0.241	0.006 42	0.001 14	2.87×10^{-3}	3.17×10^{-3}	148.7	376.2
0.20	868.5	0.0398	0.201	0.006 03	0.001 51	2.36×10^{-3}	2.62×10^{-3}	180.3	556.5
0.25	859.8	0.0350	0.167	0.005 63	0.001 88	1.90×10^{-3}	2.13×10^{-3}	221.4	777.9
0.30	851.1	0.0307	0.139	0.005 24	0.002 25	1.50×10^{-3}	1.70×10^{-3}	277.4	1055.0
0.35	842.5	0.0269	0.116	0.004 85	0.002 61	1.15×10^{-3}	1.33×10^{-3}	255.9	1411.1
0.36	840.7	0.0262	0.112	0.004 77	0.002 68	1.08×10^{-3}	1.12×10^{-3}	84.6	1495.6

表 4.6 两段绝热反应器乙苯转化率

x_E	$\frac{T}{K}$	$\frac{k}{\text{kmol} \cdot (\text{kg cat} \cdot \text{MPa} \cdot \text{h})^{-1}}$	$\frac{K}{\text{MPa}}$	$\frac{p_E}{\text{MPa}}$	$\frac{p_S(p_H)}{\text{MPa}}$	$\frac{r_E}{\text{kmol} \cdot (\text{kg cat} \cdot \text{h})^{-1}}$	$\frac{\bar{r}_E}{\text{kmol} \cdot (\text{kg cat} \cdot \text{h})^{-1}}$	$\frac{\Delta m}{\text{kg}}$	$\frac{m}{\text{kg}}$
一段: $x_E = 0.20$ 前同表 4.4									
0.245	860.7	0.0355	0.170	0.005 67	0.001 84	1.94×10^{-3}	2.15×10^{-3}	197.3	753.9
二段									
0.245	903.2	0.0647	0.415	0.005 67	0.001 84	3.62×10^{-3}			
0.30	893.6	0.0568	0.340	0.005 24	0.002 25	2.89×10^{-3}	3.26×10^{-3}	159.3	913.2
0.35	885.0	0.0504	0.283	0.004 85	0.002 61	2.32×10^{-3}	2.61×10^{-3}	181.0	1094.2
0.40	876.3	0.0445	0.236	0.004 46	0.002 98	1.82×10^{-3}	2.07×10^{-3}	227.8	1322.0
0.432	870.7	0.0411	0.210	0.004 22	0.003 21	1.53×10^{-3}	1.68×10^{-3}	180.2	1502.1

$$T = 903.16 - 173.4x_E$$

以 1 mol 乙苯为基准 当转化率为 x_E 时, 各组分的物质的量 (mol) 为:

水蒸气	$\frac{2500/18}{1000/106} = 14.73$
乙苯	$1 - x_E$
苯乙烯	x_E
氢	x_E
总计	$15.73 + x_E$

于是:

$$p_E = \frac{0.12(1 - x_E)}{15.73 + x_E} \text{ MPa}$$

$$p_S = p_E = \frac{0.12x_E}{15.73 + x_E} \text{ MPa}$$

于是反应速率方程可写成

$$(-r_E) = \frac{0.12}{15.73 + x_E} \times 126\,000 \exp\left(-\frac{11\,000}{903.16 - 173.4x_E}\right) \times \left\{ (1 - x_E) - \frac{0.12x_E^2}{0.0027 \exp[0.021(130.16 - 173.4x_E)](15.73 + x_E)} \right\}$$

取反应器内催化剂质量为 dm 的微元, 列出物料衡算方程

$$q_n dx_E = (-r_E) dm$$

$$q_n = \frac{1000}{106} = 9.43 \text{ kmol/h}$$

$$m = 9.43 \int_0^{x_E} \frac{dx_E}{(-r_E)}$$

对上式进行数值积分, x_E 的增量取为 0.05, 两种反应器的计算结果分别列于表 4.4 和表 4.5。

固相性状变化的快慢是影响气固相反应器选型的另一个重要因素, 有时还会成为一决定因素。对气固相非催化反应, 为使反应能连续进行, 需连续加入固相反应物和卸出反应产物, 所以一般应选用流化床反应器或移动床反应器。对气固相催化反应, 选用哪种反应器则取决于催化剂失活的速率。只要不是催化剂失活很快的过程, 一般可选用固定床反应器。当催化剂失活较快时, 为延长固定床反应器的操作周期可适当增加催化剂用量或采用可变床层高度固定床反应器^[20]。当催化剂失活很快时, 例如在几小时或更短时间内催化剂将丧失其大部分活性, 则应选用流化床反应器或移动床反应器。对催化剂失活极快的过程, 例如在几秒钟内催化剂就因积炭而丧失其大部分活性的催化裂化过程, 流化床反应器的性能明显胜过移动床反应器。

此外，返混对反应转化率、选择性的影响、操作控制的简繁、设备投资的大小也是反应器选型时应该考虑的因素。在确定反应器选型时，从上述不同角度的考虑也可能导致不同的结论，因此对同一反应采用不同型式的反应器在工业上并不罕见，例如，合成氨和合成甲醇反应既有用多段绝热固定床反应器的，也有用列管式固定床反应器的，苯氧化制顺酐、萘氧化制苯酐等反应既有用列管式固定床反应器的，也有用流化床反应器的，都是这方面的例子。

从固定床、流化床、移动床反应器的比较可以看出，不同反应器的优缺点是互补的，并不存在一种反应器一定优于另一种反应器的问題。重要的是，如何掌握反应器的各种性能特点，并根据反应特征，选用最适宜的反应器构型。

参 考 文 献

[1] Carberry J J. Chemical and Catalytic Reaction Engineering. New York. McGraw Hill, 1976: Chapter 5

[2] Carberry J J. Chemical and Catalytic Reaction Engineering. New York: McGraw Hill, 1976: 206~209

[3] Carberry J J, Kulkarni A A. The Non-Isothermal Catalytic Effectiveness Factor for Monolith Supported Catalysts. J Cat. 1973, 31: 41~50

[4] 拉皮德斯 L, 阿蒙特森 N R 主编. 化学反应器理论, 周佩正等译. 北京: 石油工业出版社, 1984 第四章

[5] Thiele E W. Relation between Catalytic Activity and Size of Particle. Ind Eng Chem, 1939, 31: 916~920

[6] Aris R. On Shape Factors for Irregular Particles I. The Steady State Problem. Chem Eng Sci, 1957, 6: 262~268

[7] Weisz P B, Hicks J S. The Behaviour of Porous Catalyst Particles of Internal Mass and Heat Diffusion and Reaction. Chem Eng Sci, 1962, 17: 265~275

[8] Mars P, Grogels M J. Chem Eng Sci Suppl, Third European Symposium: Chemical Reaction Engineering. Oxford: Pergamon Press, 1964: 55

[9] Becker E R, Wei J. Non-uniform Distribution of Catalysts on Support II. First Order Reactions with Poisoning. J of catal. 1977, 46: 372~381

- [10] Corbett W E, Luss D. The Influence of Non-uniform Catalytic Activity on the Performance of Single Spherical Pellet. Chem Eng Sci, 1974, 29: 1473~1483
- [11] Becker E R, Wei J. Non-uniform Distribution of Catalysts on Support I. Bimolecular Langmuir Reactions. J of catal. 1977, 46: 365~371
- [12] Wei J. A Mathematical Theory of Enhanced para-Xylene Selectivity in Molecular Sieve Catalysts. J of Catal, 1982, 76: 433~439
- [13] Carberry J J. Chemical and Catalytic Reaction Engineering. New York, McGraw Hill, 1976: 224
- [14] Carberry J J. On the Relative Importance of External and Internal Temperature Gradients in Heterogeneous Catalysis. Ind Eng Chem Fundam, 1975, 14: 129
- [15] Wen C Y. Non-Catalytic Heterogeneous Solid Fluid Reaction Models. Ind Eng Chem, 1968: 34~54
- [16] Carberry J J, Goring R L. Time-Dependence Pre-Mouth Poisoning of Catalysts. J Catal, 1966, 5: 529
- [17] 列文斯比尔 O 著. 化学反应器. 郑远扬, 赵永丰等译. 北京: 烃加工出版社, 1988
- [18] 于遵宏. 化工过程开发. 上海: 华东理工大学出版社, 1996, 234~235
- [19] Zenz F A, Othmer D F. Fluidization and Fluid-Particle Systems. New York: Reinhold Publishing Co, 1960
- [20] 倪进方, 朱开宏, 费志浩. 变床层高度固定床反应器的分析. 化学工程. 1993, 21(3): 43~47

习 题

4-1 气固相催化反应 $A \longrightarrow R$, 排除外部传递影响条件下测得的颗粒动力学方程为:

$$-r_A = 1.6 \times 10^9 \exp\left(-\frac{10\,000}{T_s}\right) c_{As} \quad \text{kmol}/(\text{kgcat} \cdot \text{h})$$

式中 c_{As} 为催化剂外表面组分 A 的浓度, 单位为 kmol/m^3 。

反应热 $\Delta H = -150\,480 \text{ kJ}/\text{kmol}$ 。现知固定床反应器中气相主体温

度 $T_b = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 组分 A 浓度 $c_{Ab} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ 在反应器操作条件下, 气相主体和催化剂表面间的传质系数 $k_g = 100 \text{ m/h}$ 传热系数 $h = 125.4 \text{ kJ/(m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{C)}$ 催化剂比表面积 $a = 40 \text{ m}^2/\text{kg cat}$ 。试计算:

(1) 表观反应速率;

(2) 外部效率因子。

4-2 在 $\phi 2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 圆柱形沸石催化剂填充的固定床内, 于 $362\text{ }^{\circ}\text{C}$, 常压和过量氮存在下进行异丙苯裂解为甲苯和乙烯的反应。反应器内异丙苯分压为 6890 Pa , 实测的反应速率为 $0.0135 \text{ kmol/(kgcat} \cdot \text{h)}$ 。其余数据为: 气体混合物平均相对分子质量 $M_r = 34.37$, 粘度 $\mu = 0.094 \text{ kg/(m} \cdot \text{h)}$ 导热系数 $\lambda_g = 0.155 \text{ kJ/(m} \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{C)}$, 比定压热容 $c_p = 1.38 \text{ kJ/(kg} \cdot ^{\circ}\text{C)}$, 异丙苯扩散系数 $D_{am} = 0.096 \text{ m}^2/\text{h}$, 气体流量 $F = 564.7 \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{h)}$, 催化剂颗粒密度 $\rho_s = 1300 \text{ kg/m}^3$ 反应热 $\Delta H = 174\,790 \text{ kJ/kmol}$ 。

计算在上述条件下颗粒外气膜阻力造成的浓度差和温度差。传质系数和传热系数关联式为

$$j_D = \frac{k_g \rho}{F} Sc^{\frac{2}{3}} = \frac{0.725}{Re^{0.41} - 0.15}$$

$$j_H = \frac{h \rho}{F c_p} Pr^{\frac{2}{3}} = \frac{1.10}{Re^{0.41} - 0.15}$$

4-3 在 0.1 MPa 及 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行某一级气相催化反应, 催化剂颗粒的密度 $\rho_s = 1.16 \text{ g/cm}^3$ 导热系数 $\lambda = 0.1465 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 反应组分在颗粒内的扩散系数 $D_e = 3.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ 反应热 $\Delta H = -197 \text{ kJ/mol}$ 反应的活化能 $E = 59 \text{ kJ/mol}$, 反应组分在气相中的体积分数为 20% 。用已消除内扩散影响的细粒催化剂测得的反应速率为 $10^{-6} \text{ mol/(gcat} \cdot \text{s)}$ 。试计算粒径 $d_p = 5 \text{ mm}$ 的球形催化剂的反应速率。在反应条件下, 外部传递影响已排除。

4-4 在直径为 6 mm 的球形催化剂上进行一级不可逆反应, 催化剂外表面上反应物的浓度为 $9.5 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, 温度为 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。该反应的反应热 $\Delta H = -131.7 \text{ kJ/mol}$ 活化能 $E = 103.5 \text{ kJ/mol}$ 。催化剂的导热系数 $\lambda = 2 \times 10^{-3} \text{ J/(cm} \cdot \text{s} \cdot ^{\circ}\text{C)}$, 颗粒内反应物的有效扩散系数为 $0.015 \text{ cm}^2/\text{s}$ 反应速率常数为 11.8 s^{-1} 。试计算:

(1) 颗粒中心与外表面的最大温度差;

(2) 按非等温处理的内部效率因子;

(3) 按等温处理的内部效率因子;

(4) 比较 (2) 与 (3) 的结果并进行讨论。

4-5 在两种不同粒度的球形催化剂上测得某一级不可逆反应的表观反应速率如下：

$$d_p = 0.6 \text{ cm} \quad (-r_A)_{\text{obs}} = 0.09 \text{ mol}/(\text{g cat} \cdot \text{s})$$

$$d_p = 0.3 \text{ cm} \quad (-r_A)_{\text{obs}} = 0.16 \text{ mol}/(\text{g cat} \cdot \text{s})$$

计算在这两种情况中，催化剂的内部效率因子各为多少？不存在内扩散阻力时，催化剂的本征反应速率为多少？（催化剂内部温差可忽略）。

4-6 为了确定内扩散的重要性，用各种不同粒度的催化剂进行了一系列实验，得到如下数据：

球形颗粒直径/cm	0.25	0.075	0.025	0.0075
-----------	------	-------	-------	--------

表观反应速度 (mol/m ³ ·h)	0.22	0.70	1.60	2.40
--------------------------------	------	------	------	------

假定反应为一级不可逆反应，反应物表面浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 。

(1) 确定本征速率常数 k 和有效扩散系数 D_e ；

(2) 对尺寸为 $\phi 0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 的圆柱形工业催化剂，预测效率因子和表观反应速率。

4-7 在实验室反应器中于 0.5 MPa 和 50 条件下测定某气固相催化反应 $A \longrightarrow B$ 的反应速率。在催化剂颗粒周围的气相呈高度湍流，故外扩散阻力可忽略，即 $c_{As} = c_{Ab}$ 。该反应热效应颇小，催化剂颗粒内部可视为等温。动力学研究表明反应为一级不可逆。在实验条件下催化剂颗粒内有效扩散系数为 $0.08 \text{ cm}^2/\text{s}$ 催化剂颗粒密度 $\rho_s = 1.2 \text{ g/cm}^3$ 。当组分 A 的浓度为 80% 时测得不同粒径催化剂的反应速率为：

d_p/mm	3	6	10
$(-r_A)/\text{mol}/(\text{g cat} \cdot \text{s})^{-1}$	6.00×10^{-4}	4.90×10^{-4}	3.67×10^{-4}

(1) 为了减小固定床反应器的压力降，希望能在颗粒内扩散阻力仅使反应速率略有下降的条件下采用尽可能大的催化剂，请从上述三种催化剂中选择一最合适者。

(2) 计算这三种催化剂的内部效率因子。

4-8 在实验室反应器中研究用于某气固相催化反应 $A \longrightarrow B$ 的工业催化剂的内部效率因子。已知催化剂颗粒直径 $d_p = 6 \text{ mm}$ 在实验条件下催化剂颗粒内有效扩散系数为 $0.053 \text{ cm}^2/\text{s}$ 。因为催化剂颗粒周围的气相呈高度湍流，故外扩散阻力可忽略，测得组分 A 气相主体浓度 $c_{Ab} = 8 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ 反应速率为 $4 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ 。该反应热效应颇小，故催化剂颗粒内部可视为等温。动力学研究表明反应为一级不可逆。

试计算在此实验条件下该催化剂的内部效率因子。

4-9 在球形催化剂上进行一级不可逆反应 $A \rightarrow B$ ，催化剂粒径 2.4 mm 反应物 A 在气相主体的浓度 $c_A = 20 \text{ mol/m}^3$ 组分 A 在催化剂颗粒内的有效扩散系数 $D_e = 20 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{h}$ 气相和颗粒外表面之间的传质系数 $k_g = 300 \text{ m/h}$ ，实验测得反应速率 $-r_A = 10^5 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$ ，假设反应热效应很小，催化剂颗粒内外的温度差均可忽略，试问：

- (1) 外部传质阻力对反应速率有无显著影响？
- (2) 内部传质阻力对反应速率有无显著影响？
- (3) 若外部传质阻力或（和）内部传质阻力对反应速率有显著影响，计算相应的效率因子。

4-10 在 600°C 、 0.1 MPa （绝压）下，用纯氢对 $d_p = 2 \text{ mm}$ 和 6 mm 的磁铁矿进行还原，反应的化学计量式为：



假设反应按缩核模型进行，气膜扩散阻力可忽略。计算反应完毕所需时间，以及灰层扩散阻力和表面反应阻力的相对比值。

已知固体密度 $\rho_s = 4.6 \text{ g/cm}^3$ 反应速率常数 $k_s = 0.160 \text{ cm/s}$ 灰层中 H_2 的扩散系数 $D_e = 0.03 \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

4-11 在移动床反应器中煅烧混合粒径的矿粉，其中粒径为 $50 \mu\text{m}$ 的占 30% ，粒径为 $100 \mu\text{m}$ 的占 40% ，粒径为 $200 \mu\text{m}$ 的占 30% 。矿粉在反应器中的移动可视作活塞流，因为空气大大过量，反应器中氧浓度可视作常数。根据实验测定，上述三种粒径的矿粉完全转化所需的时间分别为 $5, 10$ 和 20 min 。请问为保证矿粉的平均转化率大于 98% ，矿粉在反应器中的停留时间应不小于多少分钟。

4-12 在一间歇反应器中研究气固相非催化反应 $A(s) + B(g) \rightleftharpoons P(s)$ ，得到以下结果：

颗粒直径	3 mm	9 mm
实验温度	600°C	640°C
转化率达 50% 所需时间	20 min	150 min

- (1) 判别该反应过程的速率控制步骤。假定气膜扩散阻力可忽略。
- (2) 计算直径为 2 mm 的颗粒，在 600°C 下转化率达 98% 所需的时间。

4-13 有如下气固相非催化反应



已知该反应过程按反应控制的缩核模型进行，当组分 A 的浓度为 c_{A0} 时，颗粒为球形，完全转化所需的时间为 1 h。请设计一台流化床反应器，处理固体能力为 1 t/h，要求固相转化率为 90%，气相组分 A 的进料量为化学计量方程要求量的两倍，组分 A 的浓度为 c_{A0} 求反应器中固体的量。气体和固体的流型均可按全混流处理。

4-14 现有一进行苯气相乙基化反应的四段绝热固定床中试反应器，各段乙烯进料量分别为 3 kg/h、4 kg/h、3 kg/h、2 kg/h 苯总进料量为 220 kg/h。工艺要求各段催化剂床层进口温度分别为 380℃、385℃、390℃。二、三、四段床层乙烯进料温度为 30℃ 苯进料温度为 240℃。各段反应器的乙烯转化率可视为 100%。各段反应器中物料的热容随温度，组成的变化可忽略。有关热化学数据为：

反应热 $(-\Delta H) = 105.3 \text{ kJ/mol}$ 乙烯；

乙烯比定压热容 $c_{pE} = 71.9 \text{ J/(mol} \cdot ^\circ\text{C)}$ ；

苯比定压热容 $c_{pB} = 134.2 \text{ J/(mol} \cdot ^\circ\text{C)}$ ；

试计算为满足上述各段进料温度的要求，各段苯的进料量各为多少？

第五章 气固相反应器的模型化

气固相反应器是应用最广的工业反应器，其中的固定床反应器也是模型化研究比较成熟的一类反应器。反应器的模型化是指通过数学模型的建立和求解去预测和模拟反应器的实际操作状况。反应器的数学模型通常是指利用物料衡算和能量衡算将反应动力学模型和描述反应器传递过程（流动、传热、传质）的模型结合起来的一组数学方程，通过这组方程的求解能获得反应器在一定操作条件下的反应结果。但有时把由实验室或工业反应器操作数据直接关联得到的描述反应器操作条件和反应结果之间关系的经验关联式也归入反应器数学模型的范畴。

本章将首先就建立反应器数学模型的方法作一概述，然后详细讨论固定床反应器的各类数学模型及其求解方法和应用，最后简单介绍流化床反应器的数学模型。

第一节 反应器数学模型方法概述

一、数学模型方法的特征和工作步骤

数学模型方法（简称模型方法）成为化学反应工程基本研究方法的一个重要原因是：由于化学反应与传质、传热过程的耦合，反应过程通常表现出很强的非线性，使其与单纯的传递过程有显著差异。由于强非线性，反应过程常呈现一些非寻常的属性，如反应器的不稳定性和参数的敏感性等。对这类强非线性过程，经验的变量关联往往不足以揭示其某些重要特征，而利用数学模型进行模拟分析，则往往能收到事半功倍的效果，所以数学模型方法是一种较适宜的选择。但在实践中发现数学模型方法也有下述一些明显的局限性，如：

（1）由于实际过程的复杂性，对其作透彻的了解十分困难，即使能透彻了解，也往往难以进行如实的描述，因此必须作出不同程度的简化，从而导致不同程度的失真。

（2）模型中通常包含一些需由实验确定的模型参数。由于各种因素

的影响，参数往往存在不确定性，而不易准确测定；或即使能测得一定过程条件下的参数值，但随着条件变化，参数值也会变化。

(3) 模型方法以单因素研究为主，而实际过程往往为多因素影响。

提出数学模型方法的初衷是定量地描述反应过程，以便用于反应器的设计和操作模拟分析。但由于上述局限性，在反应器开发中模型方法往往需与实验工作紧密配合，相互补充。因而特别需要强调模型实用化的技巧。例如可以通过计算机模拟计算考察过程对模型参数的敏感性，如果模拟计算的结果表明某一参数在一定范围内对过程不产生敏感影响，则该参数不需精确测定，甚至作粗略估计即足以满足应用需要。这种模拟实验显然可以大大减少实验工作量。

数学模型方法的工作步骤大致如下：

(1) 通过实验和其他途径深入认识实际过程，把握过程的物理实质和影响因素，并尽可能区分其主次。

(2) 根据研究的目的，对实际过程作出不同程度的简化，提出便于进行数学描述的物理模型。

(3) 对物理模型进行数学描述 建立模型方程(组)

(4) 通过实验测定和参数估值确定模型方程中所含模型参数的数值。

(5) 进行模拟计算，将计算结果与实验结果比较。如有需要，对模型和(或)参数进行修正，并重复上述步骤。

在模型研究中的一个重要观念是过程分解。对于建立反应器模型，分解主要是将过程区分为化学反应部分和物理传递部分。前者指反应动力学，是化学反应本征决定的。后者指纯属物理过程的流动、传质和传热，由化学反应以外的因素决定。一个完整的反应器模型通常要考虑这两方面的因素，在分别研究后进行综合。

模型研究的另一个重要观念是过程的简化。模型立足于对过程的简化，只有简化才使模型建立成为可能。但简化程度应适应模型研究的目的。对于一个有限的应用目标，显然没有必要建立十分周全的模型。将在下一节中论及的固定床反应器的六种模型，就是根据不同要求建立详简不同模型的典型例子。因而应该强调模型的周全程度与应用目标的一致，并不是对过程的描述愈细致愈好。也就是说，不必要的细致描述，并不是一个成功的模型应具有的。

二、反应器数学模型的分类

反应器数学模型可以从不同的角度进行分类^[1]。

1. 集中参数模型和分布参数模型

根据状态变量（如温度、浓度）的数值是否随空间位置而变，反应器模型可分为集中参数模型和分布参数模型。集中参数模型指状态变量不随空间位置而变（如单级理想混合反应器），或只作阶跃式的变化（如多级理想混合反应器）；分布参数模型则指状态变量随空间位置作连续的变化（如活塞流反应器）。

2. 定态模型和非定态模型

根据状态变量是否随时间变化，可分为定态模型和非定态模型。前者指状态变量不随时间变化；后者则指状态变量随时间变化。间歇操作反应器和连续反应器的开工阶段是应该采用非定态模型的例子。

3. 确定模型和随机模型

根据模型中是否出现随机变量或（和）随机函数，可分为确定模型和随机模型。绝大多数工业反应过程都具有随机性质，即对于一个确定的输入，其输出不是一个确定的数值，而是一个概率分布。但只要过程的随机性质可以某种期望值，而不是必须以概率分布表示，一般总是尽量设法用确定模型来表示随机过程，以图简化处理。例如搅拌釜式反应器中的湍流运动是高度随机的，但在通常条件下，我们仍可用确定模型来描述搅拌釜式反应器。而当上述条件不满足时，则必须采用随机模型进行描述，如用于固相加工过程的流化床反应器^[2]。

4. 机理性模型和经验性模型

根据建立反应器模型所采用的方法可分为机理性模型和经验性模型。前者系指根据对实际过程的了解并作合理简化后，推演而得的模型；后者则是指通过对于一定范围内输入和输出变量的关联得到的经验关联式。由于经验性模型对过程的物理实质没有起码的了解，也可称作“黑箱”模型。而部分地借助经验关联建立的模型，则可称为“灰箱”模型。在下一节中将对这两种建模方法作详尽讨论。

此外，还可以根据模型方程的数学形式，区分为代数方程型模型、常微分方程型模型（又可根据定解条件的不同分为初值问题和边值问题）、偏微分方程型模型、积分方程型模型和微分 - 积分方程型模型等。在讨论反应器数学模型的数值计算方法时，采用这种分类方法将特别方便。代数方程型模型的求解已在第三章中述及，在本章第三节和第四节中，将分别介绍常微分方程型模型的初值问题、两点边值问题和偏微分方程型模型的解法。

三、建立反应器数学模型的方法

如前所述，建立反应器数学模型的基本方法是把反应器中进行的反应过程分解为化学反应过程和物理传递过程，分别建立反应动力学模型和反应器传递模型，然后通过物料衡算和能量衡算把它们综合起来，建立反应器数学模型。虽然这类模型也建立在对实际过程作不同程度简化的基础上，但多少考虑了实际过程的物理本质，因而称为机理性模型。

但在某些情况下，或者由于过程的复杂性，难以建立基于反应动力学和反应器传递过程的机理模型，或者由于过程的特殊性，没有必要分别建立动力学模型和传递模型，也可采用将反应器的输入变量和输出变量直接关联的方法来建立反应器的“黑箱”模型。

1. 机理性模型

通过反应动力学方程和反应器传递模型的综合建立反应器数学模型时，根据反应器中物料聚集状态（即微观混合程度）的不同，需采用不同的描述方法。对微观完全混合的反应系统（如气相和互溶液相反应系统），应采用以反应器或反应器中的某一微元体积作为描述对象的方法；对微观完全离析的反应系统（如固相加丁过程），应采用以反应物料为描述对象的方法；对微观部分混合的反应系统（如气-液或液-液反应系统中的分散相），可采用微元总体特性衡算模型进行描述。下面分别进行介绍。

(1) 以反应器为对象的描述方法

对微观完全混合的反应系统只能以整个反应器（对集中参数系统）或反应器的某一微元（对分布参数系统）作为描述对象，而不能以反应物料作为描述对象，其理由如下所述。

若以反应物料中的单个分子作为考察对象，反应速率、反应选择性等概念都将失去意义，因为这些概念都是以大量分子行为的统计平均值为基础的。对单个分子来说实际上只能有两种状态：反应物或反应产物。

若以反应物料微团作为考察对象，由于不同微团间不断发生凝并、分裂等微观混合过程，不存在确定意义上的微团，因而不可能对某一特定微团进行跟踪，以观察其状态变化的规律。因此，对微观完全混合的反应系统，采用以反应物料为考察对象的描述方法将面临难以逾越的困难。

但若采用以反应器为对象的描述方法，由于系统是微观完全混合的，总可以划定反应器内一足够小的微元，假定该微元内所有微团之间已达到充分混合，因而具有划一的浓度和温度，并可对该微元的行为进行描述。

采用以反应器为对象的描述方法建立反应器数学模型时，对分布参

数系统，反应器中不同微元的空间位置既可用连续变量也可用离散变量进行描述，在此基础上发展了两类反应器模型：**连续体模型**和**细胞室模型**。

在**连续体模型**中，主体流动被认为是沿着平行流线的，但在不同流线上的流速不一定相等。当需要考虑逆流动方向或垂直于流动方向的混合和传热时，可借助于类似 Fick 扩散定律和 Fourier 热传导定律的机理进行描述，扩散通量和热通量分别正比于浓度梯度和温度梯度。建立连续体模型时，通过微元体的物料衡算和热量衡算，获得以反应物（或产物）浓度和物系温度为状态变量的一组常微分方程或偏微分方程。对于定态模型，自变量为反应器的轴向或（和）径向距离。对于非定态模型，时间也作为一个自变量。这是最常用的一类反应器模型，如前面介绍的定态活塞流模型为一组一阶常微分方程，定态分散模型为一组二阶常微分方程。在下一节中将介绍的固定床反应器拟均相二维模型涉及轴向和径向的浓度和温度分布，为一组偏微分方程。

在**细胞室模型**中，反应器被看成是由许多按一维或二维排列的全混流反应器组成的。最早提出的细胞室模型即以多级串联的全混流反应器代替活塞流反应器[图 5.1(a)]。反应器中逆流动方向或垂直于流动方向的混合和传热则以相邻全混釜之间的物质交换和热量交换进行描述。图 5.1(b)为有轴向返混的细胞室模型的示意。

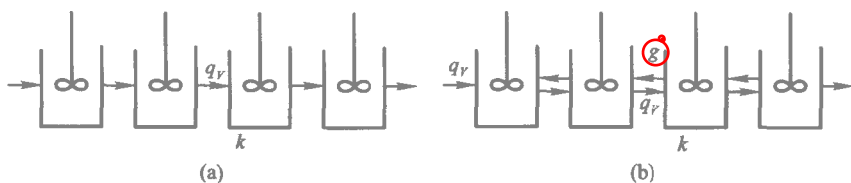


图 5.1 细胞室模型示例

在细胞室模型中，认为每一全混釜内部的组成和温度都是均一的，所以得到的模型方程是一组代数方程。有轴向返混的细胞室模型的物料衡算方程和能量衡算方程分别为：

$$q_v(c_{A,k-1} - c_{Ak}) + g_d(c_{A,k+1} - c_{Ak}) - V_c[-r_A(T_k, c_{Ak})] = 0 \quad (5.1)$$

$$q_v \rho c_p (T_{k-1} - T_k) + g_h (T_{k+1} - T_k) + V_c (-\Delta H)[-r_A(T_k, c_{Ak})] = 0 \quad (5.2)$$

式中 g_d 、 g_h 分别为质量和热量的返流速率， V_c 为细胞室体积。提出细

胞室模型的原因是由于在数学上代数方程比微分方程容易处理。对非均相反应系统，例如气固相催化反应，大多数细胞室模型把热量传递看成仅仅存在于气相中，这种简化可能导致严重的误差。为此有人提出了更精细的细胞室模型^[3]，通过颗粒之间的联系去考虑固体热传导和辐射的影响。但这又导致细胞室模型计算简便的优点丧失。采用细胞室模型的另一个困难是如何确定细胞室的大小，因为这必须和流体的流动特征以及反应器传热、传质状况相匹配。对固定床反应器，在无实测数据时，一般取细胞室轴向尺度为一个颗粒直径 d_p ，径向尺度为 $0.8 d_p$ 。随着计算机和数值计算技术的发展，目前微分方程的求解已不会构成严重的困难，所以本章将限于讨论连续体模型的求解。

(2) 以反应物料为对象的描述方法

对微观完全离析的反应系统，例如气固相非催化反应过程，如果仍然采用上述的以反应器为考察对象的描述方法，则在每一反应器微元中可能存在浓度不同的微团。由第三章中关于微观混合的讨论可知，除一级反应体系这一特例外，微元的反应速率不能用微元内物料平均浓度进行计算，而应该以微元内各微团反应速率的加权平均值表示。设反应速率方程为：

$$(-r_{Ai}) = k c_{Ai}^n$$

则微元内各微团反应速率的平均值为：

$$(-\bar{r}_A) = \frac{k \sum c_{Ai}^n m_{Mi}(c_{Ai})}{m_M} \quad (5.3)$$

式中， m_M 为微元内各微团的总质量， $m_{Mi}(c_{Ai})$ 则为浓度为 c_{Ai} 的微团的质量。由此可见，要计算微元的反应速率，就必须了解微元内各微团的浓度分布。这显然是极其困难的，因为微团不断运动，所以每一微元内的浓度分布情况也是不断变化的。

既然各微团之间是完全不混合的，就有可能对每一微团进行跟踪，考察其在反应过程中的变化历程，即把每个微团看成一微型的间歇反应器，根据反应动力学方程和它在反应器中的停留时间计算其转化程度，再根据各微团在反应器中的停留时间分布预测整个反应器的行为。这就是在第三章第四节中介绍过的微观完全离析的反应系统的计算方法。

(3) 微元特性衡算模型^[4]

对微观部分混合的反应系统，如气-液反应过程和液-液反应过程，在考察气泡、液滴等分散相微团在反应过程中的变化历程时，需要应用微元特性衡算模型。在微元特性衡算模型中，在描述微团特性的变化时，不

仅考虑化学反应引起的变化，而且还考虑了微团间碰撞、凝并的作用。

微元特性衡算模型的直译应为“人口衡算模型”(population balance model)。所以用这个名称是因为流动反应器中微元特性的分布和人口分布有很多相似之处。一是多维性，人口分布包括人口的诸多特性，如年龄、性别、民族、文化程度、经济状况、宗教信仰等；微元特性也涉及很多方面，如停留时间、浓度、温度、催化剂活性等。二是流动性，人是流动的，可以从上海到北京，从中国到外国，等等；反应器中的微元也是流动的，可以在反应器内从一处流向另一处，也可以流出反应器。三是变易性，人的许多特性都会随时间而变，如年龄、文化程度、经济状况；微元的许多特性也会随时间而变。

微元特性的分布密度函数被定义为 $\phi(x, y, z, p_1, p_2, \dots, p_m, t)$ 其中 x, y, z 为通常的空间坐标， t 为时间， p_i 为各种感兴趣的微元特性（如流体微元年龄、催化剂活性等）。于是 $\phi(x, y, z, p_1, p_2, \dots, p_m, t) dx dy dz dp_1 dp_2 \dots dp_m$ 就是在时刻 t 位于空间 x, y, z 处的几何微元体 $(dx \cdot dy \cdot dz)$ 中各种性质介于 $p_i, p_i + dp_i$ 间的微元分率。类似于传递现象中各种衡算方程的推导，可以导出微元系统各种特性分布的衡算方程：

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (u\phi) + \sum_{i=1}^m \frac{\partial}{\partial p_i} (v_i \phi) + D - B = 0 \quad (5.4)$$

式中，第一项为积累项，表示分布函数随时间的变化；第二项为传递项，表示流动引起的分布函数的变化，其中 $\nabla = i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z}$ 为 Hamilton 算子；第三项为自身变易项，如由于化学反应使某组分浓度由 c_{Ai} 变为 c'_{Ai} ，于是浓度为 c_{Ai} 的微元分率减少，而浓度为 c'_{Ai} 的微元分率增加，其中 $v_i = \frac{dp_i}{dt}$ 表示相空间中性质 p_i 的变化速率， D 和 B 表示某些过程造成的具有某种特性的微元的消失和产生，如两个浓度为 c_{Ai} 和 c''_{Ai} 的微元碰撞凝并后产生了浓度为 c_{Ai} 的微元。

要详细测定 ϕ 的空间依赖关系，显然是十分困难的，而通常所希望知道的也仅仅是整个系统中性质 p_i 的分布。通过对式 (5.4) 在整个系统中的体积积分平均可得：

$$\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial t} (V\bar{\phi}) + \sum_{i=1}^m \frac{\partial}{\partial p_i} (v_i, \bar{\phi}) + \bar{D} - \bar{B} = \frac{1}{V} (F_0 \phi_0 - F_e \phi_e) \quad (5.5)$$

式中，体积平均分布函数为：

$$\bar{\phi}(p, t) = \frac{1}{V} \int \phi(x, y, z, p, t) dx dy dz \quad (5.6)$$

式(5.5)等号右端表示进入和流出系统的微元流。

以下为一个说明微元特性衡算模型的应用实例。如果把一个流动体系设想成是由大量流体微元组成的，则微元体系的浓度分布可表示为：

$$\phi \equiv \phi(c_A, t)$$

这些微元间会发生碰撞、凝并，然后再分裂成两个新的微元，所以可写出微元体系的浓度分布衡算方程。因为现在选择的微元特性为浓度，即 $p_1 = c_A$ 所以：

$$v_1 = -\frac{dc_A}{dt} = (-r_A) = \text{反应速率}$$

于是，对宏观完全混合的反应器，微元体系的浓度分布衡算方程为：

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial c_A} [(-r_A)\phi] = \frac{1}{\tau} (\phi_0 + \phi) + (B - D) \quad (5.7)$$

浓度为 c_A 的流体微元的诞生，出现在这样两个微元合并之时，即这两个微元的浓度 c'_A 和 c''_A 满足 $c_A = \frac{c'_A + c''_A}{2}$ 。而浓度为 c_A 的微元的死亡则意味着它和不同浓度的流体微元的碰撞，因为这将改变原来的浓度。所以净的诞生和死亡速度可由下式给出：

$$(B - D) = 2\beta \left\{ \iint \phi(c'_A) \phi(c''_A) \delta\left(\frac{c'_A + c''_A}{2} - c_A\right) dc'_A dc''_A - \phi(c_A) \int \phi(c'_A) dc'_A \right\} \quad (5.8)$$

上式括号中的第一项积分仅筛选出能产生浓度 c_A 的两微元的碰撞 式中 $\delta\left(\frac{c'_A + c''_A}{2} - c_A\right)$ 为 δ 函数，当 $\frac{c'_A + c''_A}{2} - c_A = 0$ 时，其值为 1，当 $\frac{c'_A + c''_A}{2} - c_A \neq 0$ 时 其值为 0。而第二项积分则囊括了浓度为 c_A 的微元和所有其他浓度的微元的碰撞。式中的 β 则为反应器中微元间发生碰撞、并聚的频度。人们感兴趣的主要是可实际测量到的平均浓度，即 $\phi(c_A, t)$ 的数学期望，可用下式表示：

$$c_A(t) = \int c_A \phi(c_A, t) dc_A \quad (5.9)$$

浓度分布的方差也可用通常的方式定义，即

$$\sigma_{c_A}^2 = \int (c_A - \bar{c}_A)^2 dc_A = \int c_A^2 \phi dc_A - \bar{c}_A^2 \quad (5.10)$$

对于无化学反应的宏观完全混合容器的阶跃示踪试验， $(-r_A) \equiv 0$ ，由上面的方程可导出：

$$\bar{c}_A(t) = c_{A0}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (5.11)$$

$$\sigma_{c_A}^2(t) = c_{A0}^2 e^{-\frac{t}{\tau}} \left[\frac{e^{-\frac{t}{\tau}} - e^{-\beta\tau(\frac{t}{\tau})}}{\beta\tau - 1} \right] \quad (5.12)$$

可见 平均浓度与 β 值无关，也就是说微观混合强度对它没有影响；而方差则随 $\beta\tau$ 的增加而减小，当 $\beta\tau \rightarrow \infty$ 即微观完全混合时 方差趋近于零。图 5.2 中的光滑曲线表示上述阶跃示踪试验时示踪物出口浓度的期望值 $\bar{c}_A(t)$ ，波纹线则表示由于未达到微观完全混合而出现的示踪物出口浓度的涨落。

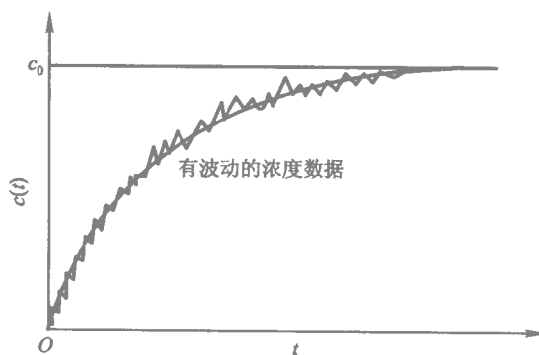


图 5.2 宏观全混容器阶跃示踪试验的浓度曲线

应该指出，除微观部分混合的反应系统，微元特性衡算模型也可用于微观完全离析的反应系统，如研究流化床反应器中催化剂活性分布的变化^[5]，只是对这类系统，因为不会发生微团的凝并和分裂，式(5.4)中的 $D-B$ 通常为零。

2. 经验关联模型

经验关联模型系以整个反应器为对象，将反应结果（如转化率、选择性、产物分布）与反应器的结构参数和操作条件用数学方程式或图表直接进行关联。在这种模型中，既没有哪怕是形式最简单的动力学方程，也不涉及沿反应器长度的复杂的积分运算。在集总动力学模型出现以前，这

种方法曾被广泛用于进行烃类热裂解、催化裂化等复杂反应的反应器的模型化，利用根据中试装置或工业装置数据回归的模型去指导这些反应器的操作优化。

图 5.3 为根据某工业催化裂化装置的操作数据回归的以诺模图形式表示的预测转化率的经验模型^[6]。图中的虚线表示根据原料油和催化剂混合后的温度、剂油比、空速、催化剂活性、原料特性估算转化率的途径。如果要在计算机上进行这样的估算，就需要把诺模图转换成包含许多参数的方程组。

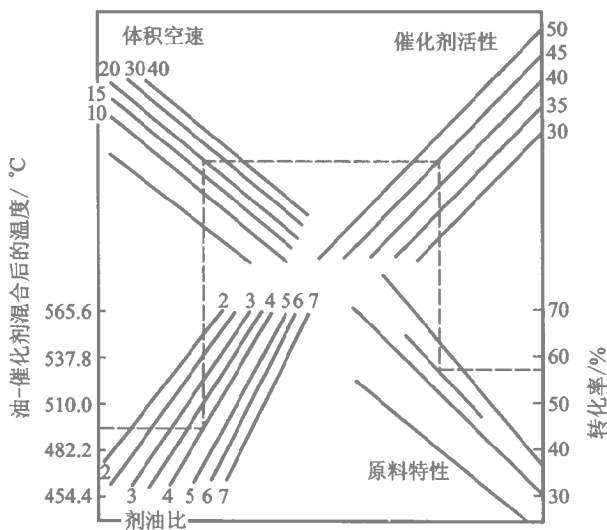


图 5.3 某工业催化裂化装置预测转化率的诺模图

经验模型的主要缺点是不涉及任何有关化学反应和传递过程的机理，因此只有在回归模型所用的实验数据范围内才能可靠地使用，而将它外推应用于原实验范围之外时，往往会有很大的风险。

近 30 年来，反应动力学的理论研究和实验测定技术都有了长足的进步，在许多原先为经验模型一统天下的领域里，以反应动力学方程为基础的反应器模型的应用日见普遍。但由于经验模型具有在原实验数据范围内可靠预测和计算简便的优点，在某些应用场合中仍有其存在的价值。

例如，随着计算机数据采集和在线回归分析技术的发展，在反应器控制方面经验关联模型充分显示了其优越性。甚至有人认为^[7]如果反应器的某一出口状态能通过计算机控制对入口温度或反应物浓度的调节予以保持，反应动力学研究是完全可以跨越的。

即使在新反应器的设计中,针对过程的特殊性采用经验关联模型,有时也能收到事半功倍的效果。朱中南等^[8,9]在乙苯脱氢绝热反应器的开发研究中,考虑到该过程有以下两个可资利用的特点:

(1) 所采用的反应器是绝热固定床反应器,在满足活塞流假定且外部传递影响被排除的条件下,反应结果将完全由进口条件决定,即反应结果和操作参数间存在如下函数关系:

$$y_i = f(T_0, S_{wh}, c, p) \quad (5.13)$$

式中 y_i 代表反应结果,如转化率、选择性等, T_0 、 S_{wh} 、 c 、 p 分别为反应器进口处的温度、重时空速、浓度和压力。

(2) 根据成熟的工艺资料要求反应转化率 $x > 50\%$ 选择性 $S > 92\%$ 。为满足上述条件,工艺条件的可行域将是比较窄的。从数学上可知,在一窄区间内,任何函数都可近似处理为一线性函数。

由第一个特殊性可将微分模型简化为代数模型,由第二个特殊性又可采用简单的线性代数模型。

他们在一催化剂装量为 2 L 的实验室绝热固定床反应器内,在 $T_0 = 868 \sim 903$ K, $S_{wh} = 0.4 \sim 0.52$ kg 乙苯 / (kg 催化剂 · h) 水 - 乙苯质量比 $= 1.3 \sim 2.4$ kg 水蒸气 / kg 乙苯 压力 $0.05 \sim 0.07$ MPa 绝压 的操作参数范围内,测定了不同操作条件下的乙苯转化率和苯乙烯选择性,然后采用线性回归程序建立了乙苯脱氢绝热固定床反应器的数学模型。该模型已被成功用于 6×10^4 t 苯乙烯 / 年反应器的设计和操作参数优化。

综上所述可知, 离开具体的研究对象和研究任务去比较两类反应器数学模型的优劣是没有意义的,重要的是根据对象和任务的特殊性去选择合适的模型化方法。

第二节 固定床反应器的数学模型

对固定床反应器,已提出了从比较简单到相当复杂的多种数学模型,用于固定床反应器的设计及其定态和非定态特性的研究。大体上可区分为如表 5.1 所示的六种模型^[10,11] 并已获普遍认可。

下面分别写出表 5.1 所列模型的数学方程,并对其特性和应用作简要说明。模型方程均按定态、单一反应 ($A \longrightarrow B$)、气相密度为常数的条件写出。

表 5.1 固定床反应器模型分类

	拟均相模型 $T = T_s, c = c_s$	非均相模型 $T \neq T_s, c \neq c_s$
一维	基本模型(A - I) + 轴向混合(A - II)	+ 相间梯度(B - I) + 颗粒内梯度(B - II)
二维	+ 径向混合(A - III)	+ 径向混合(B - III)

一、拟均相基本模型 (A - I)

这类模型也称为拟均相一维活塞流模型，是最简单、最常用的固定床反应器模型。“拟均相”系指将实际上为非均相反应系统简化为均相系统处理，即认为流体相和固体相之间不存在浓度差和温度差。本模型适用于：① 化学反应是过程的速率控制步骤，流 - 固相间和固相内部的传递阻力均很小，流体相、固体外表面和固体内部的浓度、温度确实可以认为接近相等② 流 - 固相间和（或）固相内部存在传递阻力，但这种浓度差和温度差对反应速率的影响已被包括在表观动力学模型中。“一维”的含义是只在流动方向上存在浓度梯度和温度梯度，而垂直于流动方向的同一截面上各点的浓度和温度均相等。“活塞流”的含义则是在流动方向上质量传递和能量传递的惟一机理是主体流动本身不存在任何形式的返混。在上述意义下，轴向流动固定床反应器的数学模型可参照均相活塞流模型写出：

物料衡算方程

$$-u \frac{dc_A}{dz} = \rho_B (-r_A) \tag{5.14}$$

管内能量衡算方程

$$u \rho_g c_p \frac{dT}{dz} = \rho_B (-r_A) (-\Delta H) - \frac{4U}{d_t} (T - T_c) \tag{5.15}$$

管外能量衡算方程

$$u_c \rho_c c_{pc} \frac{dT_c}{dz} = \frac{4U}{d_t} (T - T_c) \tag{5.16}$$

流动阻力方程

$$-\frac{dp}{dz} = f_k \frac{\rho_g u^2}{d_p} \tag{5.17}$$

上述各式中, u 为线速度, m/s ; ρ_B 为催化剂床层密度, kg/m^3 ; ρ_g 和 ρ_c 分别为反应物流和管外载热体密度; c_p 和 c_{pc} 分别为反应物流和载热体比定压热容, $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$; T_c 为载热体温度, K ; U 为传热系数, $\text{kJ}/(\text{m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{s})$; d_t 为反应管直径; d_p 为固体颗粒直径; f_k 为流动阻力系数。对绝热反应器, 式 5.15 最后一项为零。

对绝热反应器, 模型方程的边界条件为:

$$z=0 \text{ 处, } c_A = c_{A0}, T = T_0, p = p_0 \quad (5.18)$$

对反应物流和载热体并流的列管式反应器, 模型方程的边界条件为:

$$z=0 \text{ 处, } c_A = c_{A0}, T = T_0, T_c = T_{c0}, p = p_0 \quad (5.19)$$

对这两种情况, 模型方程的求解均属常微分方程的初值问题。对反应物流和载热体逆流的列管式反应器, 模型方程的边界条件为:

$$\begin{aligned} z=0 \text{ 处, } c_A &= c_{A0}, T = T_0, p = p_0 \\ z=L \text{ 处, } T_c &= T_{c0} \end{aligned} \quad (5.20)$$

属两点边值问题。初值问题和两点边值问题的求解方法, 将在下一节介绍。

二、拟均相轴向分散模型 (A-Ⅱ)

反应物流通过固体颗粒床层时不断分流和汇合, 并作绕流流动, 造成一定程度的轴向混合(返混), 用分散模型描述时, 管内反应物流的物料衡算方程和能量衡算方程为:

$$D_{ea} \frac{d^2 c_A}{dz^2} - u \frac{dc_A}{dz} = \rho_B (-r_A) \quad (5.21)$$

$$-\lambda_{ea} \frac{d^2 T}{dz^2} + u \rho_g c_p \frac{dT}{dz} = \rho_B (-r_A) (-\Delta H) - \frac{4U}{d_t} (T - T_c) \quad (5.22)$$

管外能量衡算方程和流动阻力方程同式(5.16)和(5.17)。上述方程的边界条件为:

$$\begin{aligned} z=0 \text{ 处, } u(c_{A0} - c_A) &= -D_{ea} \frac{dc_A}{dz} \\ u \rho_g c_p (T_0 - T) &= -\lambda_{ea} \frac{dT}{dz} \end{aligned} \quad (5.23)$$

$$z=L \text{ 处, } \frac{dc_A}{dz} = \frac{dT}{dz} = 0$$



上述各式中, D_{ca} 和 λ_{ca} 分别为轴向有效扩散系数和轴向有效导热系数, 是用类似于 Fick 扩散定律和 Fourier 热传导定律的方式定义的。但它们并不是物性常数, 而是与颗粒形状和堆置方式、流体的性质和流动状况有关的模型参数。

拟均相轴向分散模型的求解也属于两点边值问题, 对其求解方法已作过广泛的研究^[12]。

与拟均相基本模型相比, 引入轴向混合项的作用主要在于: ① 降低转化率 ② 当轴向混合足够大时, 反应器可能存在多重定态。研究表明: 在工业固定床反应器的操作条件下, 这两方面的影响通常都是可以忽略的。在工业实践所采用的流速下, 当床层高度超过 50 个颗粒直径时, 轴向混合对转化率的影响可以忽略^[13]。此模型方程的结构指示有出现多重定态的可能性, 但只有活化能高, 放热强和 (或) 返混影响显著时才会出现。工业固定床反应器的轴向混合程度通常比出现多重定态所需要的返混程度小得多。

Young 和 Finlayson^[14]导出了可忽略轴向混合影响的判据。对于反应速率随床层轴向距离单调减小的情形 (例如等温操作, 绝热操作的吸热反应, 过分冷却的放热反应等), 如果进口条件满足下面两式, 则轴向混合的影响可以忽略:

$$\frac{(-r_{A0})\rho_B d_p}{u c_{A0}} \ll (Pe_a)_m \quad (5.24)$$

和

$$\frac{(-\Delta H)(-r_{A0})\rho_B d_p}{(T_0 - T_w)u \rho_g c_p} \ll (Pe_a)_h \quad (5.25)$$

式中 $(Pe_a)_m$ 和 $(Pe_a)_h$ 分别为轴向的传质 Péclet 数和传热 Péclet 数。在工业固定床反应器中, 由于流速很高, 上述条件通常能满足。

三、拟均相二维模型 (A-III)

当列管式固定床反应器的管径较粗或 (和) 反应热效应较大时, 反应管中心和靠近管壁处的温度会有相当大的差别, 并因此造成同一截面的不同径向位置处反应速率和反应物浓度的差别。这时, 一维模型不能满足要求, 需采用拟均相二维模型, 同时考虑轴向和径向的浓度分布和温度分布。

在列管反应器的某反应管中, 以反应管轴线为中心线, 取一半径为 r 径向厚度为 dr 轴向高度为 dz 的环状微元体, 如图 5.4 所示。

对此微元体作组分 A 的物料衡算：

气相主体流动自 z 面进入微元体的组

分 A 的量为 $2\pi r dr u c_A$ ；

气相主体流动自 $z + dz$ 面流出微元体

的组分 A 的量为 $2\pi r dr u \left(c_A + \frac{\partial c_A}{\partial z} dz \right)$ ；

自 r 面扩散进入微元体的组分 A 的

量为 $-2\pi r dz D_{er} \frac{\partial c_A}{\partial r}$ ；

自 $r + dr$ 面扩散出微元体的组分 A 的

量为 $-2\pi(r + dr) dz D_{er} \left(\frac{\partial c_A}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} dr \right)$ ；

组分 A 在微元体内的反应量为

$$2\pi r dr dz \rho_B (-r_A).$$

在定态条件下：

进微元体量 - 出微元体量 = 微元体内反应量

于是可得如下物料衡算方程：

$$u \frac{\partial c_A}{\partial z} = D_{er} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) - \rho_B (-r_A) \quad (5.26)$$

用类似的方法可导出能量衡算方程：

$$u \rho_g c_p \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho_B (-r_A) (-\Delta H) \quad (5.27)$$

边界条件为：

$$z = 0 \text{ 处, } c_A = c_{A0}, T = T_0$$

$$r = 0 \text{ 处, } \frac{\partial c_A}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (5.28)$$

$$r = R_0 \text{ 处, } \frac{\partial c_A}{\partial r} = 0$$

$$\lambda_{er} \frac{\partial T}{\partial r} = -h_w (T - T_w)$$

上述各式中, D_{er} 和 λ_{er} 分别为径向有效扩散系数和径向有效导热系数, 它们也是用类似于 Fick 扩散定律和 Fourier 热传导定律的方式定义的。这些参数也不光与反应物系的物性有关, 而且与流动条件有关。

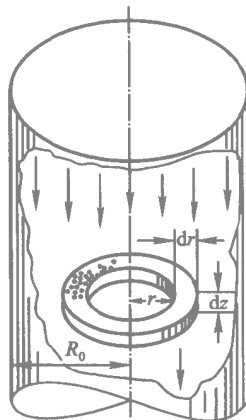


图 5.4 二维模型的环状微元体

用二维模型进行计算时涉及偏微分方程组的求解，其计算工作量远较用一维模型为大。Hlavacek^[15]根据用一维模型和二维模型进行的大量计算，提出对放热反应系统可以用产热势 S [量纲为一绝热温升 $\frac{(-\Delta H)c_{A0}}{\rho c_p T_0}$ 和量纲为一活化能 $\frac{E}{RT_0}$ 的乘积] 和发热量对温度的导数与移热量对温度的导数之比值 $R_q \left[= \left(\frac{dQ_g}{dT} \right) / \left(\frac{dQ_r}{dT} \right) \right]$ 这两个参数来判别是否应采用二维模型：

(1) 当 $S < 15$ 和 $R_q \leq 1$ 时，一维模型和二维模型的计算结果十分接近，并且对许多实际计算来说，当 $S < 15$ 时即使 $R_q > 1$ ，一维模型的计算结果也是令人满意的；

(2) 当 $15 < S < 50$ 时，只有在 $R_q \leq 1$ 时才能采用一维模型；

(3) 当 $S > 50$ 时则当 $R_q > 0.5$ 时，就应采用二维模型。

另外，在一些特殊问题的处理上，径向温度分布的影响显著，采用二维模型就很必要，如冷却介质逆流流动时的多重态现象的计算^[16]。

四、考虑颗粒界面梯度的活塞流非均相模型 (B-I)

对热效应很大而且速率极快的反应，可能需考虑流体相和固体相之间的浓度差和温度差。当仅考虑流体相和固体相外表面之间的浓度差和温度差时，气相和固相的物料衡算和能量衡算方程分别为：

气相

$$-u \frac{dc_A}{dz} = k_g a (c_A - c_{As}) \quad (5.29)$$

$$u \rho_g c_p \frac{dT}{dz} = ha (T_s - T) - \frac{4U}{d_t} (T - T_c) \quad (5.30)$$

固相

$$k_g a (c_A - c_{As}) = [-r_A(c_{As}, T_s)] \rho_B \quad (5.31)$$

$$ha (T_s - T) = [-r_A(c_{As}, T_s)] \rho_B (-\Delta H) \quad (5.32)$$

式中 k_g 为气膜传质系数 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; h 为气膜传热系数 $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$; a 为颗粒比表面积 m^2/m^3 。

边界条件为：

$$z=0 \text{ 处, } c_A = c_{A0}, T = T_0 \quad (5.33)$$

在求解上述模型方程时，需首先用迭代法求解代数方程 (5.31) 和

(5.32) 得到 c_{As} 和 T_s ，再将其值代入气相的微分方程，用数值方法求解。

对于工业固定床反应器，由于流速高，在定态操作时颗粒界面梯度一般并不重要。但在研究反应器的瞬态行为时，例如反应器的开工、反应器的过渡态操作^[17]等，气固相之间将存在显著的温度差，采用非均相模型十分必要，但此时式 (5.29) ~ 式 (5.32) 中均应增加瞬变项。

另外，对强放热的快反应系统，在研究由催化剂颗粒的多重定态引起的固定床反应器的多重定态时，采用非均相模型也是必要的^[18]。

五、考虑颗粒界面梯度和颗粒内梯度的活塞流非均相模型 (B-II)

当催化剂颗粒内的传热、传质阻力很大时，颗粒内不同位置的反应速率将是不均匀的。要描述过程的这一特征，必须采用更复杂的模型。在此条件下，模型方程为：

气相

$$-u \frac{dc_A}{dz} = k_g a (c_A - c_{As}) \quad (5.34)$$

$$u \rho_g c_p \frac{dT}{dz} = ha (T_s - T) - \frac{4U}{d_t} (T - T_c) \quad (5.35)$$

固相

$$\frac{D_e}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{dc_A^s}{d\xi} \right) - [-r_A(c_A^s, T^s)] \rho_s = 0 \quad (5.36)$$

$$\frac{\lambda_e}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{dT^s}{d\xi} \right) + (-\Delta H) [-r_A(c_A^s, T^s)] \rho_s = 0 \quad (5.37)$$

气相方程的边值条件为：

$$z=0 \text{ 处}, c_A = c_{A0}, T = T_0 \quad (5.38)$$

固相方程的边值条件为：

$$\begin{aligned} \xi = \frac{d_p}{2} \text{ 处}, -D_e \frac{dc_A^s}{d\xi} &= k_g a (c_A - c_{As}) \\ -\lambda_e \frac{dT^s}{d\xi} &= ha (T_s - T) \\ \xi = 0 \text{ 处}, \frac{dc_A^s}{d\xi} &= \frac{dT^s}{d\xi} = 0 \end{aligned} \quad (5.39)$$

式中 c_A^s 和 T^s 分别表示催化剂内部，即反应实际进行场所的浓度和温

度。

求解上述模型方程时，必须在积分气相方程式 (5.34) 和 (5.35) 所用的计算网络的每一个节点上，对固相方程式 (5.36) 和 (5.37) 进行积分。这一方法可在现代计算机上实现，但相当费时。当可以利用解析式由固相表面浓度 c_{As} 和表面温度 T_s 计算内部效率因子 η_i 时固相方程可化简为：

$$k_g a (c_A - c_{As}) = \eta_i [-r_A(c_{As}, T_s)] \rho_B \quad (5.40)$$

$$h a (T_s - T) = \eta_i [-r_A(c_{As}, T_s)] \rho_B (-\Delta H) \quad (5.41)$$

另外，如果能由气相主体参数 c_A 和 T 计算总效率因子 η 则模型方程组可化简成：

$$-u \frac{dc_A}{dz} = \eta \rho_B [-r_A(c_A, T)] \quad (5.42)$$

$$u \rho_g c_p \frac{dT}{dz} = \eta \rho_B [-r_A(c_A, T)] (-\Delta H) - \frac{4U}{d_t} (T - T_c) \quad (5.43)$$

这是一组与拟均相基础模型具有相同结构的方程。

六、非均相二维模型 (B-III)

这是迄今结构最复杂的固定床反应器数学模型，它既考虑了沿反应器轴向和径向的浓度分布和温度分布，也考虑了气固相间和固相内部的浓度差和温度差。DeWasch 和 Froment^[19]利用效率因子概念提出的一组形式比较简单的模型方程是：

气相

$$-u \frac{\partial c_A}{\partial z} + D_{er} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) = k_g a (c_A - c_{As}) \quad (5.44)$$

$$-u \rho_g c_p \frac{\partial T}{\partial z} + \lambda_{er}^t \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) = h a (T - T_s) \quad (5.45)$$

固相

$$\eta (-r_A) \rho_B = k_g a (c_A - c_{As}) \quad (5.46)$$

$$\eta (-r_A) \rho_B (-\Delta H) + \lambda_{er}^s \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) = h a (T_s - T) \quad (5.47)$$

边值条件为：

$$z=0, r \text{ 为任意值处 } , c_A = c_{A0} , T = T_0 \quad (5.48)$$

$$r=0, z \text{ 为任意值处 } \begin{aligned} \frac{\partial c_A}{\partial r} &= 0 \\ \frac{\partial T}{\partial r} &= \frac{\partial T_s}{\partial r} = 0 \end{aligned} \quad (5.49)$$

$$r = \frac{d_t}{2}, z \text{ 为任意值处 } , \frac{\partial c_A}{\partial r} = 0$$

$$h_w^f (T_w - T) = \lambda_{er}^f \frac{\partial T}{\partial r} \quad (5.50)$$

$$h_w^s (T_w - T_s) = \lambda_{er}^s \frac{\partial T_s}{\partial r}$$

可见，在上述模型中，在考虑床层内部和床层与器壁的传热时，都对气相和固相的贡献作了区分。

上述模型都是建立在连续介质概念上的。除少数非常简单的外，模型方程一般不能得到解析解。为了数学处理的方便，也有人建议采用细胞室模型，这在前一节中已提及，不再赘述。

第三节 拟均相一维模型的求解 (常微分方程模型的求解)



拟均相一维模型包括基本模型和拟均相一维分散模型。前者为一阶常微分方程，后者为二阶常微分方程。理想间歇反应器模型也为一阶常微分方程。由于方程的非线性性质，通常无法获得其解析解，而必须采用数值解法。随着定解条件的不同，采用的数值解法也根本不同。常微分方程的定解条件可分为两类：

(1) **初值问题**。在自变量的某一初始值 x_0 处规定所有待求函数的值 y_{i0} 用基本模型描述的绝热固定床反应器和反应物流与载热体并流的换热式固定床反应器以及理想间歇反应器的计算通常属于常微分方程的初值问题。

(2) **两点边值问题**。在一个以上自变量处，通常为其起点 x_0 和终点 x_e 处规定待求函数需满足的条件。用基本模型描述的反应物流与载热体逆流的换热式固定床反应器和用拟均相一维分散模型的固定床反应器的计算属常微分方程的两点边值问题。

本节首先讨论初值问题的解法，然后讨论两点边值问题的解法。

一、常微分方程初值问题

1. Runge-Kutta 法

以状态变量 y_1, y_2, \dots, y_n 表示的联立一阶常微分方程初值问题的一般形式为：

$$\frac{dy_i}{dx} = f_i(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (5.51)$$

$$y_i(x_0) = y_{i0} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (5.52)$$

解这样一个微分方程组在方法上和解一个方程并无原则区别，为了表述简洁，下面将限于对一个方程的求解方法。

求常微分方程初值问题数值解的基本思路是用差商代替导数将微分方程离散化，这可用最简单的 Euler 法来进行说明。

对初值问题：

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \quad (5.53)$$

$$y(0) = y_0 \quad (5.54)$$

Euler 法系利用如下递推公式将解从 x_m 推进到 $x_{m+1} = x_m + h$ ：

$$y_{m+1} = y_m + hf(x_m, y_m) \quad (5.55)$$

式中 h 称为步长。由式 (5.55) 可见 在用 Euler 法推进一积分区间 h 时，仅仅利用该区间起点处的导数值，其求解过如图 5.5 所示。

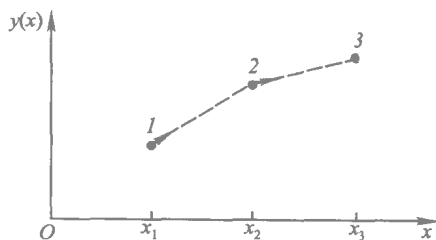


图 5.5 Euler 法的几何解释

Euler 法虽然简单，但实际上很少采用。这是因为：① 这种方法计算精度差，将式 (5.55) 和 Taylor 展开式比较可知，式 (5.55) 是略去 Taylor 展开式中二阶导数以上的各项得到的，其误差项可表示为 $O(h^2)$ ；②

Euler 法的稳定性也不好,即在计算的某一阶段引入的误差在以后的计算中会不断扩张。

为了克服 Euler 法的缺点,已提出了多种改进方法。如图 5.6 所示的中点法系由连续两次使用 Euler 法组成。先在积分区间的中点 $x_m + \frac{h}{2}$ 处用下式计算 y 的近似值:

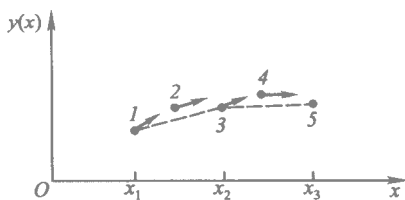


图 5.6 中点法的几何解释

$$y_{m+\frac{1}{2}} = y_m + \frac{h}{2} f(x_m, y_m) \quad (5.56)$$

再用 $x = x_m + \frac{h}{2}, y = y_{m+\frac{1}{2}}$ 时的 $f(x, y)$ 值作为整个区间内导数的平均值,于是有

$$y_{m+1} = y_m + hf\left(x_m + \frac{h}{2}, y_{m+\frac{1}{2}}\right) \quad (5.57)$$

可以证明,中点法的误差项为 $O(h^3)$ 因此其计算精度优于 Euler 法。

对大多数科学计算来说,中点法仍不能满足计算精度的要求。不难想象,在一积分区间中计算更多个点的导数值,再通过适当的加权平均计算整个区间内导数的平均值,可以进一步提高计算的精度。根据这一思路已提出了多种方法,其中最常用的是四阶 Runge - Kutta 法。四阶 Runge - Kutta 法在对每一区间进行积分时,需计算四个点的导数值:区间的起点、区间的终点和两个中间点,如图 5.7

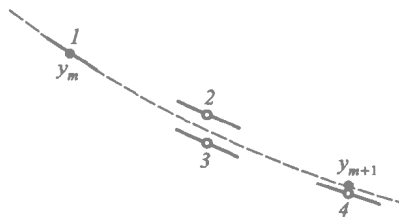


图 5.7 四阶 Runge - Kutta 法

所示。这些导数分别用下列各式计算:

$$\begin{aligned} k_1 &= f(x_m, y_m) \\ k_2 &= f\left(x_m + \frac{h}{2}, y_m + \frac{k_1}{2}\right) \\ k_3 &= f\left(x_m + \frac{h}{2}, y_m + \frac{k_2}{2}\right) \\ k_4 &= f(x_m + h, y_m + k_3) \end{aligned} \quad (5.58)$$

区间终点的函数值用下式计算：

$$y_{m+1} = y_m + h \left(\frac{k_1}{6} + \frac{k_2}{3} + \frac{k_3}{3} + \frac{k_4}{6} \right) \quad (5.59)$$

四阶 Runge-Kutta 法的误差项为 $O(h^5)$ ，通常如果一种方法的误差项为 $O(h^n)$ 则称这种方法为 $n-1$ 阶的。因此，Euler 法和中点法可分别称为一阶方法和二阶方法。

除 Runge-Kutta 法外，求解常微分方程初值问题还有两类常用的方法外推法和预测-校正法^[20,21]。与这两类方法相比，Runge-Kutta 法更加可靠，即计算收敛的概率最大，但不一定是最快速的方法。因此，在下述情况中，尤宜采用 Runge-Kutta 法：①不知道有其他更好的方法；

②外推法和预测-校正法无法求解的问题；③对所求解的问题，在计算效率上无特别的需求。

2. 绝热固定床反应器的计算

现以绝热固定床反应器为例来说明常微分方程初值问题的求解。当不考虑通过床层的流动阻力时，轴向流动绝热固定床反应器的模型方程和边界条件为：

物料衡算方程

$$-u \frac{dc_i}{dz} = \rho_B r_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (5.60)$$

能量衡算方程

$$u \rho_c p \frac{dT}{dz} = \sum (-\Delta H) r_i \rho_B \quad (5.61)$$

边界条件

$$\begin{aligned} z=0 \text{ 处, } c_i &= c_{i0} \\ T &= T_0 \end{aligned} \quad (5.62)$$

不论是规定出口转化率计算反应器长度的设计型计算，还是规定反应器长度计算出口转化率的操作分析型计算，都可由反应器进口端开始对方程 (5.60) 和 (5.61) 进行数值积分，只不过停止积分的判据前者为规定的转化率，后者为规定的长度。

用 Runge-Kutta 法或其他方法联立求解物料衡算方程和能量衡算方程在原则上并无不可。但考虑到温度对反应速率的影响表现出很强的非线性，因此采用下述对物料衡算方程和能量衡算方程进行分解的算法，有利于提高算法的稳定性。

沿轴向将反应器分成若干微元，自进口第一个微元开始，依次对各个微元进行试差计算，直至反应器出口。以第 m 个微元为例，其计算步骤如下：

(1) 以计算得到的第 $m-1$ 个微元的出口浓度和温度作为第 m 个微元的进口浓度 c_{im} ($i=1, 2, \dots, n$) 和进口温度 T_m 。以 T_m 作为第 m 个微元的平均温度，计算此温度下各反应的反应速率常数。

(2) 用 Runge-Kutta 法（或其他积分方法）求解第 m 个微元的物料衡算方程，得到该微元内各组分的反应量 Δc_{im} 和出口浓度 $c_{i,m+1}$ ($= c_{im} + \Delta c_{im}$)。

(3) 根据各组分的反应量计算反应放出或吸收的热量，再求得第 m 个微元的出口温度 T_{m+1} 。

(4) 以 $\frac{T_m + T_{m+1}}{2}$ 作为第 m 个微元的平均温度，计算此温度下各反应的反应速率常数，然后重复上述计算步骤(2)和(3)得到第 m 个微元出口温度的新值 T_{m+1}^* 。若 $|T_{m+1}^* - T_{m+1}|$ 大于要求的计算精度，则令 $T_{m+1} = T_{m+1}^*$ 继续上述试差过程，直至 $|T_{m+1}^* - T_{m+1}|$ 满足要求的计算精度。

(5) 利用最后求得的 $c_{i,m+1}$ 和 T_{m+1} 开始第 $m+1$ 个微元的计算。

例 5-1 乙苯脱氢是个分子数增加的可逆吸热反应：



除上述主反应外，还存在以下主要副反应：



上述反应的动力学方程分别为：

$$r_1 = k_1 \left(p_E - \frac{p_S p_H}{K_p} \right)$$

$$r_2 = k_2 p_E$$

$$r_3 = k_3 p_E p_H$$

$$r_4 = k_4 p_S p_H$$

$$r_5 = k_5 p_S p_H$$

式中 K_p 为反应 (1) 的化学平衡常数，可表示为温度的函数：

$$\ln K_p = 19.76 - \frac{1.537 \times 10^4}{T} - 0.5223 \ln T$$

对 G64I 催化剂，根据实验室反应器测定的动力学数据，确定了各反应的频率因子和活化能，其数值如下表所列。

反 应	频率因子 $k_{i0}/$ [$\text{mol} \cdot (\text{kg cat} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$]	活化能 $E_i/$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
1	79.8	1.43×10^5
2	28.5	1.62×10^5
3	3.589×10^{-3}	7.94×10^4
4	1.48×10^{-2}	9.01×10^4
5	3.27×10^{-6}	2.49×10^4

现在一、二段绝热径向固定床反应器中进行乙苯脱氢反应。已知二段反应器催化剂床层尺寸均为：外径 $D_o=2.8\text{ m}$ 内径 $D_i=1.6\text{ m}$ ，高度 $L=3.0\text{ m}$ 床层堆密度 $\rho_B=1100\text{ kg/m}^3$ ，乙苯进料量为 97.2 kmol/h 水蒸气进料量为 1479.6 kmol/h 反应器操作压力 $p=0.1\text{ MPa}$ (绝压)，通过床层的流动阻力可忽略。一、二段反应器的进口温度均为 903 K 。计算反应器出口的乙苯转化率和生成苯乙烯的选择性。

解：由化学计量学分析可知，反应（1）~（5）中独立反应数为 3，现选择苯乙烯、苯、甲苯为关键组分，分别写出它们的物料衡算方程：

$$\begin{aligned}\frac{dy_S}{dr} &= \frac{2\pi r L \rho_B}{q_{n0}} r_S = \frac{2\pi r L \rho_B}{q_{n0}} \left[k_1 \left(p_E - \frac{p_S p_H}{K_p} \right) - k_4 p_S p_H - k_5 p_S p_H \right] \\ \frac{dy_B}{dr} &= \frac{2\pi r L \rho_B}{q_{n0}} r_B = \frac{2\pi r L \rho_B}{q_{n0}} (k_2 p_E + k_4 p_S p_H) \\ \frac{dy_T}{dr} &= \frac{2\pi r L \rho_B}{q_{n0}} r_T = \frac{2\pi r L \rho_B}{q_{n0}} (k_3 p_E p_H + k_5 p_S p_H)\end{aligned}$$

式中 $y_S、y_B、y_T$ 分别为以 1 mol 乙苯进料为基准反应生成的苯乙烯、苯和甲苯的物质的量。由以上三式可见，虽然利用独立反应的概念只需列出三个关键组分的物料衡算方程，但在计算每个关键组分的反应速率时必须计及该组分参与的每个反应。根据化学计量关系，可得反应混合物中其余组分的物质的量：

乙苯	$1 - y_S - y_B - y_T$
氢	$y_S - y_T$
甲烷	y_T
水蒸气	15.2

所以 以 1 mol 乙苯进料为基准，反应混合物中各组分的物质的量之和为：

$$\sum y_i = 16.2 + y_S + y_B$$

于是，上述物料衡算方程中各组分的分压为：

$$p_E = \frac{1 - y_S - y_B - y_T}{16.2 + y_S + y_B} p_t$$

$$p_s = \frac{y_s}{16.2 + y_s + y_B} p_t$$

$$p_H = \frac{y_S - y_B}{16.2 + v_S + v_B} p_t$$

反应器的能量衡算方程为：

$$\frac{dT}{dr} = \frac{2\pi r L \rho_B}{q_{r0} C_p} [r_S(-\Delta H_1) + r_B(-\Delta H_2) + r_T(-\Delta H_3)]$$

式中 $(-\Delta H_1)$ 、 $(-\Delta H_2)$ 、 $(-\Delta H_3)$ 为反应 (1)、(2)、(3) 的反应热，它们和温度的关系为：

$$(-\Delta H_1) = -120\,697 - 4.56T \quad \text{J/mol}$$

$$(-\Delta H_2) = -108\,750 - 7.95T \quad \text{J/mol}$$

$$(-\Delta H_3) = 53\,145 + 13.18T \quad \text{J/mol}$$

C_p 为反应混合物的摩尔热容，可由组成和各组分的摩尔热容计算。各组分的摩尔热容可用以下关联式计算：

$$C_{pi} = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 \quad \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

各组分热容关联式的系数如表 5.2 所列。

表 5.2 乙苯脱氢反应体系中各组分热容关联式的系数

组分	A_i	B_i	C_i	D_i
乙苯	-27.929	0.653 12	-4.1601×10^{-4}	1.0406×10^{-7}
苯乙烯	-31.765	0.626 34	-4.1316×10^{-4}	1.0297×10^{-7}
甲苯	29.170	0.428 02	-3.2660×10^{-4}	1.0439×10^{-7}
苯	-6.1409	0.454 80	-3.9455×10^{-4}	1.3452×10^{-7}
乙烯	32.671	8.3847×10^{-2}	-3.9660×10^{-5}	8.2132×10^{-9}
氢	26.755	8.3052×10^{-3}	-9.4433×10^{-6}	4.0505×10^{-9}
甲烷	31.016	3.0991×10^{-3}	1.1251×10^{-5}	-9.7487×10^{-9}
水	28.542	2.0610×10^{-2}	-1.7560×10^{-5}	7.2341×10^{-9}

利用初始条件：

一段反应器 $r=0.8$ $y_E=0.0616$ $y_S=y_H=y_B=y_T=0$

$$T_1 = 903 \text{ K}$$

二段反应器 $r = 0.8$ $T_2 = 903 \text{ K}$

对上述物料衡算方程和能量衡算方程进行积分, 可得如表 5.3 所列的沿径向距离反应混合物的组成和温度分布。

表 5.3 二段绝热乙苯脱氢反应器的组成和温度分布

距离/m	温度/K	组成(摩尔分数)/%							
		乙苯	苯乙烯	甲苯	苯	乙烯	氢	甲烷	水
一 段 反 应 器									
0.80	903.0	6.16	0	0	0	0	0	0	93.84
0.90	886.4	5.30	0.81	0.01	0	0	0.80	0.01	93.07
1.00	874.5	4.69	1.37	0.01	0	0	1.36	0.01	92.54
1.10	865.5	4.23	1.80	0.02	0.01	0.01	1.78	0.02	92.14
1.20	858.3	3.86	2.14	0.03	0.01	0.01	2.11	0.03	91.82
1.30	852.4	3.56	2.41	0.03	0.01	0.01	2.37	0.03	91.57
1.40	847.4	3.31	2.63	0.04	0.01	0.01	2.59	0.04	91.35
二 段 反 应 器									
0.80	903.0	3.31	2.63	0.04	0.01	0.01	2.59	0.04	91.35
0.90	894.2	2.87	3.04	0.05	0.02	0.02	2.99	0.05	90.97
1.00	887.5	2.53	3.35	0.06	0.02	0.02	3.30	0.06	90.67
1.10	882.1	2.25	3.60	0.07	0.03	0.03	3.53	0.07	90.44
1.20	887.9	2.03	3.79	0.08	0.03	0.03	3.71	0.08	90.25
1.30	874.5	1.85	3.98	0.09	0.04	0.04	3.85	0.09	90.10
1.40	871.8	1.70	4.06	0.10	0.04	0.04	3.96	0.10	89.98

根据上述计算结果，反应器出口乙苯的物质的量为：

$$N_E = \frac{1479.6 \times 1.70 \% }{89.98 \% } = 27.95 \text{ kmol}$$

苯乙烯的物质的量为：

$$N_S = \frac{1479.6 \times 4.06 \% }{89.98 \% } = 66.76 \text{ kmol}$$

所以，乙苯的转化率为：

$$x_E = \frac{97.2 - 27.95 }{97.2 } \times 100 \% = 71.24 \%$$

苯乙烯选择性为：

$$S_S = \frac{66.76 }{97.2 - 27.95 } \times 100 \% = 96.40 \%$$

二、常微分方程两点边值问题

两点边值问题，正如这一术语的字面含义所表示的，最常见的情况是边值条件在自变量的两个值处被规定，通常为端点（起始点和终点）。在固定床反应器计算中遇到的两点边值问题有两种情况。

第一类问题的定解条件虽然分布在反应器两端，但求解每一个方程只需一个定解条件，只是这些方程必须联立求解。例如，对反应物流和载热体逆流的固定床反应器。

第二类问题的特点是 在方程组中出现二阶导数项 每一个方程的解必须有反应器两个端点的定解条件才能确定，如固定床反应器拟均相轴向分散模型即属此类。

两点边值问题的数值解法和初值问题有很大的不同。对初值问题，在自变量的某一起始点，微分方程的解已由边值条件完全确定，因此可以从这一点开始进行数值积分得到在自变量的整个定义域内微分方程的解。对两点边值问题，在自变量某一值处的边值条件不能惟一地确定微分方程在这一点处的解，如果从满足该点的边值条件的解中任选一个作为微分方程的解，几乎可以肯定它不能满足其他点处的边值条件。所以在求解两点边值问题时，迭代往往是必不可少的，其计算工作量也比求解初值问题大得多。

求解两点边值问题常用的方法有打靶法、正交配置法，有限差分法等。下面分别介绍打靶法和正交配置法。

1. 打靶法

打靶法的基本思想可用图 5.8 进行说明。先选择自变量定义域的一端作为积分的起点，设定该端点所有状态变量的值，若该变量的值已由边值条件作了规定，就取边值条件规定的值，若该变量的值边值条件没有规

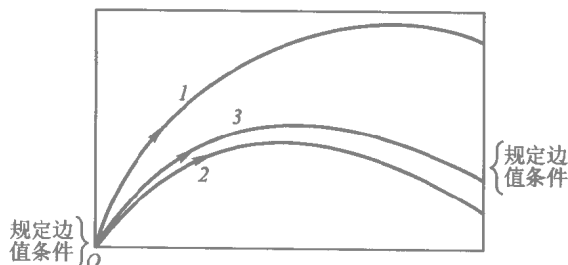


图 5.8 打靶法的基本思想

定, 则设一假定值。然后利用上节所述的初值问题的解法自起点出发对微分方程进行积分直至另一端。一般而言, 假定初值的状态变量在终端的计算值和边值条件规定的值有偏差, 于是需对假定值进行校正, 然后重新进行积分, 直至上述偏差小于预定的收敛判据。

除了从自变量定义域的一端向另一端积分外, 打靶法也可采用另一种形式, 即在积分区间两端设定所有边值条件未规定的状态变量, 然后从区间两端向某一中间点积分, 再根据积分结果调整两端状态变量的设定值, 直至所求解的解在中间拟合点处平滑连接。

在打靶法执行过程中, 端点处状态变量假设值的校正可采用 Newton - Raphson 法。设常微分方程组为:

$$\frac{dy_i}{dx} = f_i(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (5.63)$$

在 x_1 处边值条件为:

$$B_{1j}(x_1, y_1, y_2, \dots, y_n) = 0 \quad j = 1, 2, \dots, n_1 \quad (5.64)$$

在 x_2 处边值条件为:

$$B_{2j}(x_2, y_1, y_2, \dots, y_n) = 0 \quad j = 1, 2, \dots, n - n_1 \quad (5.65)$$

欲由 x_1 积分到 x_2 求解方程组 (5.63) 时, 必须在 x_1 处假设 $m = n - n_1$ 个状态变量的值, 设此 m 个变量构成一向量:

$$\mathbf{V} = (V_1 \quad V_2 \quad \dots \quad V_m)$$

将微分方程组由 x_1 积分到 x_2 时, 可得各状态变量 $y_k(x_2)$ 定义偏差函数:

$$F_k = B_{2k}[x_2, y_1(x_2), y_2(x_2), \dots, y_m(x_2)] \quad k = 1, 2, \dots, m \quad (5.66)$$

显然, 此偏差函数是向量 \mathbf{V} 的函数:

$$F_k = F_k(\mathbf{V}) \quad k = 1, 2, \dots, m \quad (5.67)$$

对向量 \mathbf{V} 进行校正就归结为寻求 m 个变量 V_k 使 m 个 F_k 为零, 采用 Newton - Raphson 法时, 其迭代格式为:

$$\mathbf{V}^{p+1} = \mathbf{V}^p - \mathbf{J}^{-1} \mathbf{F}(\mathbf{V}^p) \quad (5.68)$$

式中, p 为迭代次数, \mathbf{J} 为 Jacobian 矩阵, 其中各元素可用数值微分法计算:

$$J_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial V_j} = \frac{F_i(V_1, V_2, \dots, V_j + \Delta V_j, \dots, V_m) - F_i(V_1, V_2, \dots, V_j, \dots, V_m)}{\Delta V_j} \quad (5.69)$$

在求解两点边值问题的各种方法中，打靶法是最简单的。因此，对一具体问题，若尚无足够的经验对各种方法的优劣作出判断，不妨先试一下打靶法。

例 5-2 例 5-1 中的乙苯脱氢反应现改在列管式反应器中进行 反应管内径为 0.051 m，外径为 0.057 m，长度为 3 m。每根反应管乙苯进料量为 0.031 79 kmol/h 水蒸气进料量为 0.3371 kmol/h，反应物流进口温度为 823 K。管外用烟道气加热，烟道气与反应物流成逆流，每根反应管的烟道气流量为 61.2 kg/h 烟道气进口温度为 943 K。反应物流和烟道气间的总传热系数为 83.6 kJ/(m²·h·K)。反应器仍在常压下操作。计算此反应器出口的乙苯转化率和生成苯乙烯的选择性。

解 参照例 5-1，写出关键组分苯乙烯、苯、甲苯的物料衡算方程：

$$\frac{dy_S}{dz} = \frac{\pi d_i^2 \rho_B}{4 q_{n0}} r_S = \frac{\pi d_i^2 \rho_B}{4 q_{n0}} \left[k_1 \left(p_E - \frac{p_S p_H}{K_p} \right) - k_4 p_S p_H - k_5 p_S p_H \right] \quad (1)$$

$$\frac{dy_B}{dz} = \frac{\pi d_i^2 \rho_B}{4 q_{n0}} r_B = \frac{\pi d_i^2 \rho_B}{4 q_{n0}} [k_2 p_E + k_4 p_S p_H] \quad (2)$$

$$\frac{dy_T}{dr} = \frac{\pi d_i^2 \rho_B}{q_{n0}} r_T = \frac{2\pi r L \rho_B}{q_{n0}} [k_3 p_E p_H + k_5 p_S p_H] \quad (3)$$

反应物料的能量衡算方程：

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\pi d_i^2 \rho_B}{4 q_{n0} c_p} [r_S(-\Delta H_1) + r_B(-\Delta H_2) + r_T(-\Delta H_3)] + \frac{U \pi d_i}{q_{n0} c_p} (T_c - T) \quad (4)$$

可见，和例 5-1 中的能量衡算方程相比，方程右侧增加了一传热项。

烟道气的能量衡算方程：

$$\frac{dT_c}{dz} = \frac{U \pi d_i}{c_{pc} q_{nc}} (T_c - T) \quad (5)$$

上述方程组的边值条件为：

$$z = 0 \quad y_S = y_B = y_T = 0 \quad T = 823 \text{ K}$$

$$z = 3 \quad T_c = 943 \text{ K}$$

由于边值条件分布在反应器的两端，不可能从一端开始积分，直接得到问题的解，故迭代计算是不可避免的。当采用打靶法求解时，先假设烟道气出口温度，即 $z = 0$ 处的烟道气温度 $T_c(0)$ ，然后从 $z = 0$ 处开始对微分方程 (1)~(5) 进行积分 求得 $z = 3$ 处的烟道气温度 $T_c(3)$ 。若 $|T_c(3) - 943| \leq 0.2 \text{ K}$ ，表示 $T_c(0)$ 的假定值已足够精确 计算结束 否则用下式计算 $T_c(0)$ 的新值：

$$T_c^*(0) = T_c(0) - [T_c(3) - 943]$$

当假定 $T_c(0)$ 的初值为 943 K 时, 迭代过程如下所列:

迭代次数	1	2	3	4	5	6	7	8	
$T_c(0)/K$	943.0	898.0	918.0	908.8	913.0	910.4	912.3	911.4	911.8
$T_c(3)/K$	988.0	923.0	952.2	939.0	945.6	941.1	943.9	942.6	943.1

迭代结束时, 反应器中组成和温度如表 5.4 所列。

表 5.4 列管式乙苯脱氢反应器的组成和温度分布

距离 /m	反应物 温度/K	烟道气 温度/K	组成(摩尔分数)/%							
			乙苯	苯乙烯	甲苯	苯	乙烯	氢	甲烷	水
0.0	823.0	911.8	8.62	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	91.38
0.5	838.7	919.2	7.82	0.72	0.01	0.0	0.0	0.71	0.01	90.72
1.0	855.1	925.8	6.86	1.59	0.03	0.0	0.0	1.56	0.03	89.92
1.5	871.5	931.5	5.77	2.57	0.05	0.01	0.01	2.53	0.05	89.02
2.0	887.2	936.3	4.64	3.58	0.07	0.02	0.02	3.51	0.07	88.09
2.5	901.1	940.1	3.59	4.50	0.10	0.04	0.04	4.41	0.10	87.23
3.0	912.5	943.1	2.72	5.26	0.13	0.06	0.06	5.14	0.13	86.52

根据上述计算结果, 反应器出口乙苯的物质的量为:

$$N_E = \frac{0.3371 \times 2.72\%}{86.52\%} = 0.0106 \text{ kmol}$$

苯乙烯的物质的量为:

$$N_S = \frac{0.3371 \times 5.26\%}{86.52\%} = 0.02049 \text{ kmol}$$

所以, 乙苯的转化率为:

$$x_E = \frac{0.03179 - 0.01060}{0.03179} \times 100\% = 66.66\%$$

苯乙烯选择性为:

$$S_S = \frac{0.02049}{0.03179 - 0.01060} \times 100\% = 96.70\%$$

2. 正交配置法

正交配置法是近年来化学工程计算中获得广泛应用的一种数值方法。除用于求解常微分方程的两点边值问题, 也可用于求解偏微分方程。利用它既可求得微分方程的解函数在各配置点的值, 也可求得微分方程的近似解析解^[22]。

正交配置法是由加权残差法的一种形式——配置法发展而来的。残差法的基本思想是：首先选择一试验函数（通常为多项式），将这一试验函数代入微分方程，再在自变量的定义域里选择若干个配置点（配置点数应等于多项式的项数），令在各配置点试验函数代入微分方程后的残差为零，据此确定多项式中各项的系数，这样得到的多项式即为微分方程的近似解析解。

正交配置法从以下三方面对配置法作了改进：① 试验函数被取为由正交多项式组成的级数；② 配置点被取为某一正交多项式的根，而不是任意选择的；③ 直接解得试验函数在各配置点的值，而不是先求解试验函数中各项的系数。

如果两个函数 f_1, f_2 的积在 $[0, 1]$ 区间内的积分为零：

$$\int_0^1 f_1 f_2 dx = 0 \quad (5.70)$$

则称此两函数正交。

设微分方程的试验函数为正交多项式组成的级数：

$$y = \sum_{m=0}^N a_m P_m(x) \quad (5.71)$$

式中 $P_m(x)$ 为多项式：

$$P_m(x) = \sum_{j=0}^m c_j x^j \quad (5.72)$$

式中各系数 c_j 应满足如下要求： P_1 与 P_0 正交， P_2 与 P_1, P_0 正交， P_m 与各 $P_k (k \leq m-1)$ 正交。若假设：

$$P_0 = 1 \quad P_1 = 1 + bx \quad P_2 = 1 + cx + dx \quad (5.73)$$

P_1 可由下式确定：

$$\int_0^1 P_0 P_1 dx = \int_0^1 (1 + bx) dx = 0 \quad (5.74)$$

求得 $b = -2$ ，即：

$$P_1 = 1 - 2x \quad (5.75)$$

P_2 由以下两式确定：

$$\int_0^1 P_0 P_2 dx = \int_0^1 (1 + cx + dx^2) dx = 0 \quad (5.76)$$

$$\int_0^1 P_1 P_2 dx = \int_0^1 (1-2x)(1+cx+dx^2)dx = 0 \quad (5.77)$$

求得 $c = -6, d = 6$, 即:

$$P_2 = 1 - 6x + 6x^2 \quad (5.78)$$

由 $P_1(x) = 0$ 可得 $x = \frac{1}{2}$ 。由 $P_2(x) = 0$ 可得 $x = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{\sqrt{3}}{3} \right)$ 。它们即为内配置点数为 1 和 2 时内配置点的位置。当需要的内配置点数为 m 时, 可用同样的方法求得 m 度正交多项式 $P_m(x)$ 它在区间 $[0, 1]$ 内有 m 个根, 这些根即为配置点的位置。由此可见, 在正交配置法中, 试解函数的形式和配置点的位置都是确定的。

现将正交配置法用于求解常微分方程的两点边值问题。设微分方程为:

$$F(y', y, x) = 0 \quad (5.79)$$

边值条件为:

$$y(0) = 0, y(1) = 1 \quad (5.80)$$

对齐次边值条件, 都可通过使量纲为一写成上述标准形式。

为满足上述边值条件, 我们构造如下形式的试解函数:

$$y = x + x(1-x) \sum_{i=1}^N a_i P_{i-1}(x) \quad (5.81)$$

上式可改写为:

$$y = \sum_{i=1}^{N+2} b_i P_{i-1}(x) \quad (5.82)$$

为便于导出导数矩阵, 将上述级数写成:

$$y = \sum_{i=1}^{N+2} d_i x^{i-1} \quad (5.83)$$

由上式求得 y 的一阶导数、二阶导数后, 可在各配置点计算 $y, \frac{dy}{dx}, \frac{d^2y}{dx^2}$ 的值:

$$y(x_j) = \sum_{i=1}^{N+2} d_i x_j^{i-1} \quad (5.84)$$

$$\frac{dy(x_j)}{dx} = \sum_{i=1}^{N+2} d_i (i-1) x_j^{i-2} \quad (5.85)$$

$$\frac{d^2 y(x_j)}{dx^2} = \sum_{i=1}^{N+2} d_i (i-1)(i-2) x_j^{i-3} \quad (5.86)$$

上述方程可用矩阵形式表示为：

$$\mathbf{y} = \mathbf{Qd} \quad (5.87)$$

$$\frac{d\mathbf{y}}{dx} = \mathbf{Cd} \quad (5.88)$$

$$\frac{d^2 \mathbf{y}}{dx^2} = \mathbf{Dd} \quad (5.89)$$

上述三式中 \mathbf{Q} 、 \mathbf{C} 、 \mathbf{D} 都是 $N+2$ 阶方阵，其元素分别为：

$$Q_{ji} = x_j^{i-1} \quad (5.90)$$

$$C_{ji} = (i-1)x_j^{i-2} \quad (5.91)$$

$$D_{ji} = (i-1)(i-2)x_j^{i-3} \quad (5.92)$$

由式 (5.87) 可得

$$\mathbf{d} = \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{y} \quad (5.93)$$

将上式代入式 (5.88) 和 (5.89) 得

$$\frac{d\mathbf{y}}{dx} = \mathbf{CQ}^{-1} \mathbf{y} \equiv \mathbf{Ay} \quad (5.94)$$

$$\frac{d^2 \mathbf{y}}{dx^2} = \mathbf{DQ}^{-1} \mathbf{y} \equiv \mathbf{By} \quad (5.95)$$

可见，在任一配置点上的导数值均可用所有配置点上的函数值计算。

将各配置点 $x_j (j=1, 2, \dots, N+2)$ 上的函数值、导数值代入原微分方程和边值条件，并令其残差为零，可得 $N+2$ 个代数方程：

$$F_j(y_1, y_2, \dots, y_{N+2}, x_j) = 0 \quad j=1, 2, \dots, N+2 \quad (5.96)$$

由上述代数方程可解得 $N+2$ 个配置点上的函数值 $y(x_j)$ 。若将求得的函数值 $y(x_j)$ 代入式 (5.93) 即可求得式 (5.84) 中各项的系数 d_i ，得到微分方程的近似解析解。

例 5-3 在轴向分散的绝热管式反应器中进行一级反应时，量纲为一物料衡算方程和能量衡算方程为：

$$\begin{aligned} \frac{1}{Pe_m} \frac{d^2 x_A}{d\xi^2} - \frac{dx_A}{d\xi} + Da_1 \left[\epsilon \left(1 - \frac{1}{\theta} \right) \right] (1 - x_A) &= 0 \\ \frac{1}{Pe_h} \frac{d^2 \theta}{d\xi^2} - \frac{d\theta}{d\xi} + \beta Da_1 \left[\epsilon \left(1 - \frac{1}{\theta} \right) \right] (1 - x_A) &= 0 \end{aligned}$$

边值条件为：

$$\begin{aligned}\xi=0 \text{ 处} \quad x_A - \frac{1}{Pe_m} \frac{dx_A}{d\xi} &= 0 \\ (1-\theta) + \frac{1}{Pe_h} \frac{d\theta}{d\xi} &= 0 \\ \xi=1 \text{ 处} \quad \frac{dx_A}{d\xi} = \frac{d\theta}{d\xi} &= 0\end{aligned}$$

用正交配置法计算当 $Pe_m = Pe_h = 5$, $Da_1 = 0.15$, $\epsilon = 17$, $\beta = 0.35$ 时反应器出口处的转化率 x_A 和量纲为一的温度 θ 。取内配置点数为 3 根据正交多项式的性质 可求得配置点位置为 $\xi_1 = 0$, $\xi_2 = 0.1127$, $\xi_3 = 0.5000$, $\xi_4 = 0.8873$, $\xi_5 = 1.0000$ ^[22]。

解：将各配置点的 ξ 值代入式 (5.90)~(5.92) 求得 Q 、 C 和 D ：

$$\begin{aligned}Q = [\xi_j^{i-1}] &= \begin{bmatrix} 1.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 1.0000 & 0.1127 & 0.01270 & 1.431 \times 10^{-3} & 1.613 \times 10^{-4} \\ 1.0000 & 0.5000 & 0.2500 & 0.1250 & 0.0625 \\ 1.0000 & 0.8873 & 0.7872 & 0.6986 & 0.6198 \\ 1.0000 & 1.0000 & 1.0000 & 1.0000 & 1.0000 \end{bmatrix} \\ C = [(i-1)\xi_j^{i-2}] &= \begin{bmatrix} 0.0000 & 1.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 1.0000 & 0.2254 & 0.03811 & 5.726 \times 10^{-3} \\ 0.0000 & 1.0000 & 1.0000 & 0.7500 & 0.5000 \\ 0.0000 & 1.0000 & 1.7746 & 2.3619 & 2.7943 \\ 0.0000 & 1.0000 & 2.0000 & 3.0000 & 4.0000 \end{bmatrix} \\ D = [(i-1)(i-2)\xi_j^{i-3}] &= \begin{bmatrix} 0.0000 & 0.0000 & 2.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 2.0000 & 0.6762 & 0.1524 \\ 0.0000 & 0.0000 & 2.0000 & 3.0000 & 3.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 2.0000 & 5.3238 & 9.4476 \\ 0.0000 & 0.0000 & 2.0000 & 6.0000 & 12.0000 \end{bmatrix}\end{aligned}$$

对 Q 矩阵求逆：

$$Q^{-1} = \begin{bmatrix} 1.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ -13.0000 & 14.7883 & -2.6667 & 1.8784 & -1.0000 \\ 42.0000 & -61.0316 & 29.3333 & -22.3017 & 12.0000 \\ -50.0000 & 79.5766 & -53.3333 & 53.7576 & 30.0000 \\ 20.0000 & -33.3333 & 26.6667 & -33.3333 & 20.0000 \end{bmatrix}$$

利用式(5.94)和(5.95)计算矩阵 A 和 B ：

$$A = CQ^{-1} = \begin{bmatrix} -13.0000 & 14.7883 & -2.6667 & 1.8784 & -1.0000 \\ -5.3238 & 3.8730 & 2.0656 & -1.2910 & 0.6762 \\ 1.5000 & -3.2275 & 0.0000 & 3.2275 & -1.5000 \\ -0.6762 & 1.2910 & -2.0656 & -3.8730 & 5.3238 \\ 1.0000 & -1.8784 & 2.6667 & -14.7883 & 13.0000 \end{bmatrix}$$

$$B = DQ^{-1} = \begin{pmatrix} 84.0000 & -122.0632 & 58.6667 & -44.6035 & 24.0000 \\ 53.2379 & -73.3333 & 26.6667 & -13.3333 & 6.7621 \\ -6.0000 & 16.6667 & -21.3333 & 16.6667 & -6.0000 \\ 6.7621 & -13.3333 & 26.6667 & -73.3333 & 53.2379 \\ 24.0000 & -44.6035 & 58.6667 & -122.0632 & 84.0000 \end{pmatrix}$$

将

$$\begin{aligned} \frac{dx_A}{d\xi} &= Ax_A & \frac{d^2x_A}{d\xi^2} &= Bx_A \\ \frac{d\theta}{d\xi} &= A\theta & \frac{d^2\theta}{d\xi^2} &= B\theta \end{aligned}$$

代入微分方程和边值条件得如下代数方程组：

$$\begin{aligned} &3.6x_{A1} - 2.9577x_{A2} + 0.5333x_{A3} - 0.3757x_{A4} + 0.2x_{A5} = 0 \\ &15.9714x_{A1} - 18.5397x_{A2} + 3.2677x_{A3} - 1.3757x_{A4} + 0.6762x_{A5} \\ &\quad + 0.15 \exp\left[17\left(1 - \frac{1}{\theta_2}\right)\right](1 - x_{A2}) = 0 \\ &-2.7x_{A1} + 6.5609x_{A2} - 4.2677x_{A3} + 0.1058x_{A4} + 0.3x_{A5} \\ &\quad + 0.15 \exp\left[17\left(1 - \frac{1}{\theta_3}\right)\right](1 - x_{A3}) = 0 \\ &2.0286x_{A1} - 3.9577x_{A2} + 7.3989x_{A3} - 10.7937x_{A4} + 5.3238x_{A5} \\ &\quad + 0.15 \exp\left[17\left(1 - \frac{1}{\theta_4}\right)\right](1 - x_{A4}) = 0 \\ &x_{A1} - 1.8784x_{A2} + 2.6667x_{A3} - 14.7883x_{A4} + 13x_{A5} = 0 \\ &1 - 3.6\theta_1 + 2.9577\theta_2 - 0.5333\theta_3 + 0.3757\theta_4 - 0.2\theta_5 = 0 \\ &15.9714\theta_1 - 18.5397\theta_2 + 3.2677\theta_3 - 1.3757\theta_4 + 0.6762\theta_5 \\ &\quad + 0.0525 \exp\left[17\left(1 - \frac{1}{\theta_2}\right)\right](1 - x_{A2}) = 0 \\ &-2.7\theta_1 + 6.5609\theta_2 - 4.2677\theta_3 + 0.1058\theta_4 + 0.3\theta_5 \\ &\quad + 0.0525 \exp\left[17\left(1 - \frac{1}{\theta_3}\right)\right](1 - x_{A3}) = 0 \\ &2.0286\theta_1 - 3.9577\theta_2 + 7.3989\theta_3 - 10.7937\theta_4 + 5.3238\theta_5 \\ &\quad + 0.0525 \exp\left[17\left(1 - \frac{1}{\theta_4}\right)\right](1 - x_{A4}) = 0 \\ &\theta_1 - 1.8784\theta_2 + 2.6667\theta_3 - 14.7883\theta_4 + 13\theta_5 = 0 \end{aligned}$$

用 DNS 法求解上述代数方程组,当假设初值 $x_{Ai} = 0$ ($i = 1, 2, \dots, 5$), $\theta_i = 1$ ($i = 1, 2, \dots, 5$)时,经 17 次迭代求得:

$$\begin{aligned} x_{A1} &= 0.0627 & x_{A2} &= 0.0954 & x_{A3} &= 0.2716 & x_{A4} &= 0.5329 & x_{A5} &= 0.5594 \\ \theta_1 &= 1.0219 & \theta_2 &= 1.0334 & \theta_3 &= 1.0950 & \theta_4 &= 1.1865 & \theta_5 &= 1.1958 \end{aligned}$$

第四节 拟均相二维模型的求解

拟均相二维模型为一组偏微分方程，不能获得解析解，必须采用数值解法，如显式差分法、隐式差分法、有限元法、正交配置法等^[22,23]。下面介绍 Crank - Nicholson 的隐式差分法，此法虽然计算较显式差分复杂，但即使取较大的差分步长，仍具有良好的收敛稳定性，因而获得广泛应用。

差分法的实质是用差商代替微分方程中的导数，将微分方程转化为差分方程。Crank - Nicholson 法的差分格式如图 5.9 所示 在径向和轴向分别以 Δr 和 Δz 的有限增量对床层加以分隔，若以 m 和 n 分别表示各节点的径向及轴向编号，则任一节点的径向和轴向位置可表示为：

$$r = m \Delta r \quad (5.97)$$

$$z = n \Delta z \quad (5.98)$$

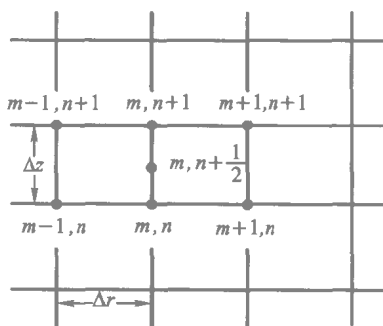


图 5.9 Crank - Nicholson 法差分格式

图 5.9 中位于 $\left(m, n + \frac{1}{2}\right)$ 处的各项导数都可用该处周围六个节点的

函数值计算的差商表示，例如 $\left(m, n + \frac{1}{2}\right)$ 处温度 T 的各项导数可表示为：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{m, n + \frac{1}{2}} = \frac{1}{\Delta z} (T_{m, n+1} - T_{m, n}) \quad (5.99)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{m, n + \frac{1}{2}} = \frac{1}{4\Delta r} (T_{m+1, n+1} - T_{m-1, n+1} + T_{m+1, n} - T_{m-1, n}) \quad (5.100)$$

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}\right)_{m, n + \frac{1}{2}} = \frac{1}{2(\Delta r)^2} (T_{m+1, n+1} - 2T_{m, n+1} + T_{m-1, n+1} + T_{m+1, n} - 2T_{m, n} + T_{m-1, n}) \quad (5.101)$$

将上列三式代入式(5.27)，整理后可得：

$$T_{m, n+1} = T_{m, n} + \frac{\lambda_{er} \Delta z}{2u\rho c_p (\Delta r)^2} \left[\frac{1}{2m} (T_{m+1, n+1} - T_{m-1, n+1}) \right]$$

$$\begin{aligned}
& + T_{m+1,n+1} - 2T_{m,n+1} + T_{m-1,n+1} + \frac{1}{2m}(T_{m+1,n} - T_{m-1,n}) \\
& + T_{m+1,n} - 2T_{m,n} + T_{m-1,n} \Big] + \frac{\rho_B(-\Delta H)(-r_A)_{m,n} + \frac{1}{2}\Delta z}{u\rho c_p} \Delta z
\end{aligned} \quad (5.102)$$

此即为温度的差分方程，用类似的方法可导出浓度的差分方程：

$$\begin{aligned}
c_{Am,n+1} = c_{Am,n} + \frac{D_{er}\Delta z}{2u(\Delta r)^2} \Big[\frac{1}{2m}(c_{Am+1,n+1} - c_{Am-1,n+1}) + c_{Am+1,n} \\
- 2c_{Am,n} + c_{Am-1,n} + \frac{1}{2m}(c_{Am+1,n} - c_{Am-1,n}) \\
+ c_{Am+1,n} - 2c_{Am,n} + c_{Am-1,n} \Big] - \frac{\rho_B(-r_A)_{m,n} + \frac{1}{2}\Delta z}{u} \Delta z \quad (5.103)
\end{aligned}$$

由式 (5.102) 和 (5.103) 可见，两式的右端不仅包含第 n 层的三个节点处的函数值，也包含第 $n+1$ 层的三个节点处的函数值，即第 $n+1$ 层的节点处的函数值以隐函数形式表示。这就是 Crank - Nicholson 法称为隐式差分法的原因。

式 (5.102) 和 (5.103) 中的 $(-r_A)_{m,n} + \frac{1}{2}\Delta z$ 是指在温度为 $T_{m,n} + \frac{1}{2}\Delta z$ 浓度为 $c_{Am,n} + \frac{1}{2}\Delta z$ 条件下组分 A 的反应速率而 $T_{m,n} + \frac{1}{2}\Delta z$ 和 $c_{Am,n} + \frac{1}{2}\Delta z$ 可用下面两式计算：

$$\begin{aligned}
T_{m,n} + \frac{1}{2}\Delta z = T_{m,n} + \frac{\Delta z}{2} \Big\{ \frac{\lambda_{er}}{u\rho c_p(\Delta r)^2} \Big[\frac{1}{2m}(T_{m+1,n} - T_{m-1,n}) + T_{m+1,n} \\
- 2T_{m,n} + T_{m-1,n} \Big] + \frac{\rho_B(-\Delta H)(-r_A)_{m,n}}{u\rho c_p} \Big\} \quad (5.104)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
c_{Am,n} + \frac{1}{2}\Delta z = c_{Am,n} + \frac{\Delta z}{2} \Big\{ \frac{D_{er}}{u(\Delta r)^2} \Big[\frac{1}{2m}(c_{Am+1,n} - c_{Am-1,n}) + c_{Am+1,n} \\
- 2c_{Am,n} + c_{Am-1,n} \Big] - \frac{\rho_B(-r_A)_{m,n}}{u} \Big\} \quad (5.105)
\end{aligned}$$

管中心和管壁处的边值条件也可用隐式差分方程表示为：

管中心

$$\begin{aligned}
T_{0,n+1} = T_{0,n} + \frac{2\lambda_{er}\Delta z}{u\rho c_p(\Delta r)^2} (T_{1,n+1} - T_{0,n+1} - T_{0,n} + T_{1,n}) \\
+ \frac{\rho_B(-\Delta H)(-r_A)_{0,n} + \frac{1}{2}\Delta z}{u\rho c_p} \Delta z \quad (5.106)
\end{aligned}$$

$$c_{A0,n+1} = c_{A0,n} + \frac{2D_{er}\Delta z}{u(\Delta r)^2} (c_{A1,n+1} - c_{A0,n+1} - c_{A0,n} + c_{A1,n})$$

$$-\frac{\rho_B(-r_A)_{0,n+\frac{1}{2}}}{u}\Delta z \quad (5.107)$$

管壁

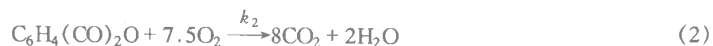
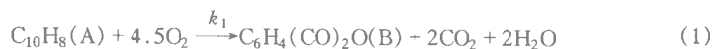
$$\begin{aligned} T_{M,n+1} = & T_{M,n} + \frac{\lambda_{er}\Delta z}{u\rho c_p(\Delta r)^2} \left[T_{M-1,n+1} + T_{M-1,n} - T_{M,n+1} - T_{M,n} \right. \\ & \left. + \left(2 + \frac{1}{M} \right) \frac{(\Delta r)h_w}{\lambda_{er}} \left(T_w - T_{M,n+\frac{1}{2}} \right) \right] \\ & + \frac{\rho_B(-\Delta H)(-r_A)_{M,n+\frac{1}{2}}}{u\rho c_p}\Delta z \end{aligned} \quad (5.108)$$

$$\begin{aligned} c_{AM,n+1} = & c_{AM,n} + \frac{D_{er}\Delta z}{u(\Delta r)^2} (c_{AM-1,n+1} + c_{AM-1,n} - c_{AM,n+1} - c_{AM,n}) \\ & - \frac{\rho_B(-r_A)_{M,n+\frac{1}{2}}}{u}\Delta z \end{aligned} \quad (5.109)$$

如果将床层在半径方向分为 M 个区间 轴向分为 N 个区间 进口第一层的温度、浓度由 $z=0$ 处的边界条件规定,由式(5.102)、式(5.103)和式(5.106)~(5.109)组成 $2N(M+1)$ 维的代数方程组。由于这些方程中都包含反应项 $-r_A$,因此该方程组是非线性的,必须迭代求解。其具体求解步骤如下:

- (1) 假设所有节点处浓度和温度的初值 $c_{Am,n}^0$ 和 $T_{m,n}^0$;
- (2) 利用式(5.104)和式(5.105),由各节点处的浓度、温度值计算 $c_{Am,n+\frac{1}{2}}$ 和 $T_{m,n+\frac{1}{2}}$,将所得之值代入动力学方程计算 $-r_A)_{m,n+\frac{1}{2}}$;
- (3) 将 $-r_A)_{m,n+\frac{1}{2}}$ 之值代入式(5.102)、式(5.103)和式(5.106)~(5.109),得到各节点处浓度和温度的线性代数方程组。这些方程的系数矩阵均为三对角矩阵,用追赶法分别求解浓度方程和温度方程,得到各节点处浓度、温度的新值 $c_{Am,n}$ 和 $T_{m,n}$;
- (4) 若各节点处浓度、温度新值和上次迭代计算值或初始假定值之偏差均小于规定精度,则结束计算,否则以新值作为假定值,返回步骤(2)。

例 5-4 在一列管式固定床反应器中,萘和空气在 V_2O_5 催化剂上进行氧化反应生产邻苯二甲酸酐(或称苯酐)。当氧过量时,可用下述两反应简化描述该反应过程:



动力学研究表明, 反应 1)、(2) 中萘和苯酐的反应级数均为一级, 氧的反应级数为零级, 速率常数为:

$$k_1 = 5.809 \times 10^{13} e^{-\frac{15\,932}{T}} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 2.222 \times 10^5 e^{-\frac{10\,280}{T}} \text{ s}^{-1}$$

反应热为:

$$(-\Delta H_1) = 1.8 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$$

$$(-\Delta H_2) = 1.82 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$$

已知反应管内径 $d_i = 5 \text{ cm}$ 反应管长 $L = 3.88 \text{ m}$ 反应器进口萘的摩尔分数 $y_{A0} = 0.75\%$ 进口温度 $T_0 = 643 \text{ K}$ 床层中气体线速度 $u = 8 \text{ m/s}$ 管外用 632 K 的熔盐冷却, 管壁温度 T_w 可视作与熔盐温度相同。反应混合物比定压热容 $c_p = 1.046 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 径向有效扩散系数 $D_{er} = 8 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, 径向有效导热系数 $\lambda_{er} = 0.616 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 管壁传热系数 $h_w = 2.27 \text{ kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ 。

试计算反应器出口萘的转化率。

解: 参照式 (5.26) 和式 (5.27) 写出萘和苯酐的物料衡算方程:

$$\frac{\partial c_A}{\partial z} = \frac{D_{er}}{u} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) - \frac{(-r_A)}{u} \quad (3)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial z} = \frac{D_{er}}{u} \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_B}{\partial r} \right) + \frac{r_B}{u} \quad (4)$$

和能量衡算方程:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\lambda_{er}}{u \rho c_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{(-\Delta H_1)(-r_A)}{u \rho c_p} + \frac{(-\Delta H_2)[(-r_A) - (-r_B)]}{u \rho c_p} \quad (5)$$

以上各式中:

$$(-r_A) = k_1 c_A$$

$$r_B = k_1 c_A - k_2 c_B$$

反应器进口处气体密度为:

$$\rho = \frac{p M_r}{RT} = \frac{1 \times 29}{0.08205 \times 643} = 0.55 \text{ kg/m}^3$$

于是有:

$$\frac{D_{er}}{u} = \frac{8 \times 10^{-4}}{8} = 10^{-4} \text{ m}$$

$$\frac{\lambda_{er}}{u \rho c_p} = \frac{0.616}{8 \times 0.55 \times 1046} = 1.34 \times 10^{-4} \text{ m}$$

$$\frac{(-\Delta H_1)}{u \rho c_p} = \frac{1.8 \times 10^3}{8 \times 0.55 \times 1.046} = 391.1 \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{s/mol}$$

$$\frac{(-\Delta H_2)}{u\rho c_p} = \frac{1.82 \times 10^3}{8 \times 0.55 \times 1.046} = 395.4 \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{s/mol}$$

于是,方程(3)~(5)可化成:

$$\frac{\partial c_A}{\partial z} = 10^{-4} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) - 0.125(-r_A) \quad (6)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial z} = 10^{-4} \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_B}{\partial r} \right) + 0.125r_B \quad (7)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 1.34 \times 10^{-4} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + 391.1(-r_A) + 395.4[(-r_A) - r_B] \quad (8)$$

边值条件为:

$$z=0 \quad T=643 \text{ K} \quad c_A = \frac{550 \times 0.0075}{29} = 0.142 \text{ mol/m}^3 \quad c_B=0$$

$$r=0 \quad \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\partial c_A}{\partial r} = \frac{\partial c_B}{\partial r} = 0$$

$$r = \frac{d_t}{2} \quad 0.616 \frac{\partial T}{\partial r} = 2270(T_w - T), \text{ 即 } \frac{\partial T}{\partial r} = 3685(T_w - T)$$

$$\frac{\partial c_A}{\partial r} = \frac{\partial c_B}{\partial r} = 0$$

令 $z = n\Delta z, r = m\Delta r$, 将方程(6)~(8)和边值条件化为差分方程:

$$\begin{aligned} c_{Am,n} - c_{Am,n+1} + \frac{5 \times 10^{-5} \Delta z}{(\Delta r)^2} \left[\frac{1}{2m} (c_{Am+1,n+1} - c_{Am-1,n+1}) + c_{Am+1,n+1} \right. \\ \left. - 2c_{Am,n+1} + c_{Am-1,n+1} + \frac{1}{2m} (c_{Am+1,n} - c_{Am-1,n}) + c_{Am+1,n} - 2c_{Am,n} \right. \\ \left. + c_{Am-1,n} \right] - 0.125 \Delta z \frac{(-r_A)_{m,n} + (-r_A)_{m,n+1}}{2} = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} c_{Bm,n} - c_{Bm,n+1} + \frac{5 \times 10^{-5} \Delta z}{(\Delta r)^2} \left[\frac{1}{2m} (c_{Bm+1,n+1} - c_{Bm-1,n+1}) + c_{Bm+1,n+1} \right. \\ \left. - 2c_{Bm,n+1} + c_{Bm-1,n+1} + \frac{1}{2m} (c_{Bm+1,n} - c_{Bm-1,n}) + c_{Bm+1,n} - 2c_{Bm,n} \right. \\ \left. + c_{Bm-1,n} \right] + 0.125 \Delta z \frac{(r_B)_{m,n} + (r_B)_{m,n+1}}{2} = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} T_{m,n} - T_{m,n+1} + \frac{6.7 \times 10^{-5} \Delta z}{(\Delta r)^2} \left[\frac{1}{2m} (T_{m+1,n+1} - T_{m-1,n+1}) + T_{m+1,n+1} \right. \\ \left. - 2T_{m,n+1} + T_{m-1,n+1} + \frac{1}{2m} (T_{m+1,n} - T_{m-1,n}) + T_{m+1,n} - 2T_{m,n} + T_{m-1,n} \right] \\ + 393.3 \Delta z [(-r_A)_{m,n} + (-r_A)_{m,n+1}] + 197.7 \Delta z [(r_B)_{m,n} + (r_B)_{m,n+1}] = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} c_{A0,n} - c_{A0,n+1} + \frac{2 \times 10^{-4} \Delta z}{(\Delta r)^2} (c_{A1,n+1} - c_{A0,n+1} - c_{A0,n} + c_{A1,n}) \\ - 0.125 \Delta z \frac{(-r_A)_{0,n} + (-r_A)_{0,n+1}}{2} = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

$$c_{B0,n} - c_{B0,n+1} + \frac{2 \times 10^{-4} \Delta z}{(\Delta r)^2} (c_{B1,n+1} - c_{B0,n+1} - c_{B0,n} + c_{B1,n}) + 0.125 \Delta z \frac{(r_B)_{0,n} + (r_B)_{0,n+1}}{2} = 0 \quad (13)$$

$$T_{0,n} - T_{0,n+1} + \frac{2.68 \times 10^{-4} \Delta z}{(\Delta r)^2} (T_{1,n+1} - T_{0,n+1} - T_{0,n} + T_{1,n}) + 393.3 [(-r_A)_{0,n} + (-r_A)_{0,n+1}] \Delta z + 197.7 [(r_B)_{0,n} + (r_B)_{0,n+1}] = 0 \quad (14)$$

$$c_{AM,n} - c_{AM,n+1} + \frac{10^{-4} \Delta z}{(\Delta r)^2} (c_{AM-1,n+1} + c_{AM-1,n} - c_{AM,n+1} - c_{AM,n}) + 0.125 \Delta z \frac{(-r_A)_{M,n} + (-r_A)_{M,n+1}}{2} = 0 \quad (15)$$

$$c_{BM,n} - c_{BM,n+1} + \frac{10^{-4} \Delta z}{(\Delta r)^2} (c_{BM-1,n+1} + c_{BM-1,n} - c_{BM,n+1} - c_{BM,n}) + 0.125 \Delta z \frac{(r_B)_{M,n} + (r_B)_{M,n+1}}{2} = 0 \quad (16)$$

$$T_{M,n} - T_{M,n+1} + \frac{1.34 \times 10^{-4} \Delta z}{(\Delta r)^2} [T_{M-1,n+1} + T_{M-1,n} - T_{M,n+1} - T_{M,n} + \left(2 + \frac{1}{M}\right) 3685 (\Delta r) (T_w - T_{M,n} + \frac{1}{2})] + 393.3 \Delta z [(-r_A)_{M,n} + (-r_A)_{M,n+1}] + 197.7 \Delta z [(r_B)_{M,n} + (r_B)_{M,n+1}] = 0 \quad (17)$$

取轴向差分步长 $\Delta z = 0.25 \text{ m}$ 径向差分步长 $\Delta r = 0.005 \text{ m}$ 代入方程 (9)~(17), 即得迭代计算的方程组, 在假定各节点处的 c_A, c_B, T 后, 可计算各节点处的 $-r_A$ 和 r_B 。确定 $-r_A$ 和 r_B 后, 上述方程组为一组线性代数方程, 可求得各节点处的 c_A, c_B, T 的新值。重复上述步骤, 直至求得的 c_A, c_B, T 的新值和假定值足够接近。计算所得的反应管中的萘的浓度分布和温度分布如表 5.5 和表 5.6 所列。

表 5.5 反应管中的萘的浓度分布

z/m	$c_A/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$					
	$r = 0.0 \text{ cm}$	$r = 0.5 \text{ cm}$	$r = 1.0 \text{ cm}$	$r = 1.5 \text{ cm}$	$r = 2.0 \text{ cm}$	$r = 2.5 \text{ cm}$
0.25	0.139	0.139	0.139	0.139	0.139	0.140
0.50	0.134	0.134	0.134	0.135	0.135	0.138
0.75	0.130	0.130	0.130	0.130	0.132	0.135
1.00	0.124	0.124	0.124	0.125	0.128	0.133
1.25	0.116	0.116	0.117	0.119	0.124	0.130
1.50	0.105	0.105	0.107	0.111	0.119	0.127
1.75	0.0876	0.0885	0.0936	0.101	0.114	0.123
2.00	0.0584	0.0604	0.0682	0.0862	0.108	0.120
2.25	0.0293	0.0311	0.0391	0.0635	0.100	0.115
2.50	0.0130	0.0141	0.0195	0.0382	0.0882	0.110
2.75	0.005 57	0.006 23	0.009 37	0.0217	0.0731	0.104

续表

z/m	$c_A/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$					
	$r=0.0\text{ cm}$	$r=0.5\text{ cm}$	$r=1.0\text{ cm}$	$r=1.5\text{ cm}$	$r=2.0\text{ cm}$	$r=2.5\text{ cm}$
3.00	0.002 39	0.002 75	0.004 63	0.0131	0.0548	0.0950
3.25	0.001 03	0.001 25	0.002 41	0.008 18	0.0372	0.0849
3.50	0.000 459	0.000 590	0.001 34	0.005 21	0.0242	0.0741
3.75	0.000 212	0.000 294	0.000 785	0.003 42	0.0173	0.0635
3.88	0.000 142	0.000 207	0.000 602	0.002 77	0.0148	0.0582

表 5.6 反应管中的温度分布

z/m	T/K					
	$r=0.0\text{ cm}$	$r=0.5\text{ cm}$	$r=1.0\text{ cm}$	$r=1.5\text{ cm}$	$r=2.0\text{ cm}$	$r=2.5\text{ cm}$
0.25	649.4	649.4	649.4	649.4	643.0	632.1
0.50	649.4	649.4	649.4	649.4	649.4	632.1
0.75	655.9	655.9	655.9	655.9	649.4	632.1
1.00	662.3	662.3	662.3	655.9	649.4	632.1
1.25	668.7	668.7	668.7	662.3	655.9	632.1
1.50	681.6	681.6	681.6	675.2	655.9	632.1
1.75	700.8	700.8	694.4	681.6	662.3	632.1
2.00	733.0	733.0	720.2	694.4	662.3	632.1
2.25	771.6	765.2	752.3	720.2	675.2	632.1
2.50	790.9	784.5	778.0	752.3	681.6	632.1
2.75	797.3	797.3	790.9	765.2	694.4	632.1
3.00	803.8	803.8	797.3	778.0	713.7	632.1
3.25	803.8	803.8	797.3	778.0	733.0	632.1
3.50	803.8	803.8	797.3	778.0	739.5	632.1
3.75	803.8	803.8	797.3	778.0	739.5	632.1
3.88	803.8	803.8	797.3	778.0	739.5	632.1

根据反应器出口的浓度分布可求出口平均浓度：

$$\bar{c}_{A,\text{out}} = 0.013\ 14\ \text{mol}/\text{m}^3$$

所以，萘的转化率为：

$$x_A = 1 - \frac{\bar{c}_{A,\text{out}}}{c_{A0}} = 1 - \frac{0.013\ 14}{0.142} = 90.75\%$$

第五节 固定床反应器的热特性

第四章第六节中曾提及进行强放热反应的固定床反应器可能因设计或操作的不当而导致“飞温”——反应温度急剧上升，选择性严重恶化，甚至损坏催化剂和反应器。造成“飞温”的原因可能是破坏了反应器的热稳定性，或反应器的状态对某些操作参数过分敏感，或两者兼有。由于“飞温”往往会导致破坏性的后果，因此进行实验研究时将会遇到很大的困难。模型化方法为研究反应器的“飞温”提供了强有力的工具。固定床反应器中“飞温”现象的类型及研究某一类型“飞温”可采用的最简单的反应器模型的形式如表5.7^[24]所列。

表5.7 固定床反应器中“飞温”现象的类型

“飞温”类型	可采用的最简单的反应器模型	多态尺度	备 注
参数灵敏性	拟均相一维活塞流模型(A - I)	不存在多态	
气相和催化剂颗粒间的传递阻力	非均相一维活塞流模型(B - I)	颗粒尺度和整个反应器	由颗粒尺度的多态引起反应器尺度的多态(第一类多态)
轴向返混和热反馈	拟均相一维分散模型(A - II)	整个反应器	第二类多态
径向传递阻力	拟均相二维活塞流模型(A - III)	微元尺度和整个反应器	第一类多态。在列管式冷壁反应器中出现抛物线形或钟形温度分布(热点)
进出料热反馈	反应器和热交换器模型	整个反应器	以各种形式发生的第三类多态

下面就表 5.7 中的几种“飞温”现象作进一步的分析。

一、绝热固定床反应器的多重定态和热稳定性

在第四章第二节中，曾介绍单颗粒催化剂的多重定态，也就是其不稳定性。当气体的流速和浓度一定时，随着气体温度逐步升高至某一温度，催化剂的状态可能会从低温态突跃至高温态，这种现象称为“着火”，这时的气体温度称为着火温度。催化剂一旦着火，即处于外扩散控制。对处

于高温态的催化剂颗粒，当气体温度逐步降低至某一温度时，催化剂的状态可能会从高温态突然下跌至低温态，这种现象称为“熄火”。这时的气体温度称为熄火温度。着火温度和熄火温度之差为温度滞后，在这两个温度之间存在多重定态。对一定的反应和催化剂颗粒，着火温度和熄火温度均仅为气体流速和浓度的函数，可以通过实验测定，也可由计算获得。

如果将考察的范围由一粒催化剂扩大到整个反应器，则可用上述分析来判别反应器的操作状态。当反应器内气体流速一定时，着火温度和气体浓度之间存在一一对应的关系，在以气相主体温度 T_b 为纵坐标 浓度 c_{Ab} 为横坐标的相平面图上可用一条曲线表示，如图 5.10 中的曲线 AB 。同样，当气体流速一定时，熄火温度和气体浓度之间亦存在一一对应的关系，如图中的曲线 $A'B'$ 。显然，熄火温度恒低于着火温度。

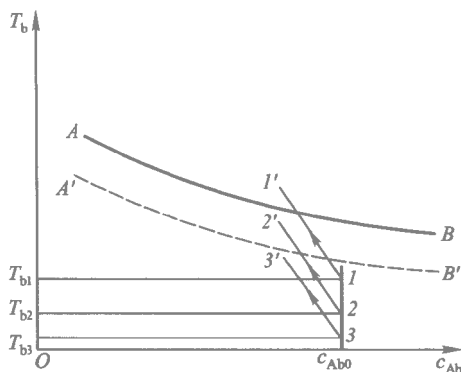


图 5.10 说明绝热固定床反应器多态的相平面图

当气流主体的状态在 AB 线以上的区域时，与之接触的催化剂颗粒一定处于着火状态。当气流主体的状态在 $A'B'$ 线以下区域时，与之接触的催化剂颗粒一定处于熄火状态。当气流主体的状态在 AB 线与 $A'B'$ 线之间时，催化剂颗粒处于哪种状态由该催化剂颗粒原来所处的状态决定。对整个反应器而言，只要反应器内某一位置的催化剂（极限条件下为最后一排催化剂）处于着火状态，则其后的催化剂都将处于着火状态，称该反应器处于着火状态。而且处于着火状态的高温区必然会因逆流方向的热量传递（或称热反馈）而向上游推移，使高温区扩大，直至反馈的热量与气流携带的热量达到平衡，高温区始达定常态。因而只要有着火现象出现，必伴有高温区的扩展，所不同的仅是扩展程度的差异而已^[25]。若反应器内所有的催化剂都处于熄火状态，则称该反应器处于熄火状态。

若绝热固定床反应器进口流体浓度为 c_{Ab0} 温度为 T_{b0} 则反应器内

任一截面上流体温度 T_b 和浓度 c_{Ab} 的关系为：

$$T_b = T_{b0} + \Delta T_{ad} \left(1 - \frac{c_{Ab}}{c_{Ab0}} \right) \quad (5.110)$$

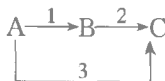
将上式标绘在 $T - c_{Ab}$ 相平面图上为一直线，称为绝热反应器的操作线。

利用着火线、熄火线和操作线，可以方便地分析绝热固定床反应器的操作状态。设初始时刻反应器中的催化剂全部处于熄火态，反应器的进口状态为图 5.10 中的点 2 即进口浓度为 c_{Ab0} 进口温度为 T_{b2} 。随着反应的进行，浓度逐渐降低，温度逐渐升高，到反应器出口处气体状态为点 2'。由于点 2' 在着火线以下，因此该反应器内不会发生着火现象。如将反应器的进口温度提高到 T_{b1} 则反应器内气体状态将沿操作线 1—1' 变化，可以发现经过一定长度的催化剂床层后，操作线将和着火线相交，表明该处的催化剂颗粒着火了，而且该点以后的催化剂颗粒都处于着火态。这时如再将反应器的进口温度降低至 T_{b2} 由于点 2' 在熄火线以上，因此反应器仍将处于着火状态。可见当进口状态为点 2 时，反应器存在多重定态，反应器究竟处于哪一状态取决于它的初始状态。对存在多重定态的固定床绝热反应器，若将进口温度和出口温度进行标绘，也会出现第二章中提到过的温度滞后现象。如将反应器的进口温度进一步降低至 T_{b3} ，由于反应器的出口状态点 3' 已经位于熄火线以下，反应器将熄火。

由以上讨论可见，反应器的着火和熄火都是突发的，进口温度（或进口浓度、气流速度）的微小变化就可能使反应器的操作状态发生剧烈变化。因此，在反应器设计时，应避免太靠近这些突变点，以留有余地作为调节之用。事实上，实际反应器的开发是以上述的概念和理论为依据和指导，但最终往往还是用实验来确定着火条件和熄火条件。

二、列管式固定床反应器的热稳定性

列管式固定床反应器的典型工业应用是烃类或其他有机物的选择性氧化。这类反应可用如下简单图式表示：



其中 B 为需要的产物，例如邻二甲苯氧化生成的邻苯二甲酸酐，C 则为深度氧化产物如 CO 、 CO_2 等。这类反应的放热曲线如图 5.11 所示。由图可见，这类反应系统最多可能存在五个定常态。为了避免大量生成无用产物 C，反应器的操作状态应选择在曲线上的 a、b 点之间，a、b 点之间

的宽度则取决于主反应和串联副反应速率的相对大小，当串联副反应比主反应快得多时， a 、 b 点之间的距离可能是很窄的。为了使反应器能维持在所需的定常态操作，移热线斜率必须足够大，即反应器应有足够大的换热面。另外，由图也可看出，此时冷却介质和反应物流之间的温差将是很小的。这就是进行强放热反应的列管式固定床反应器必须采用很小的管径和高温载热体作为冷却介质的原因。对简单反应 $A \rightarrow B$ ，同样存在多重定态问题，所不同的仅仅是可以不考虑选择性。

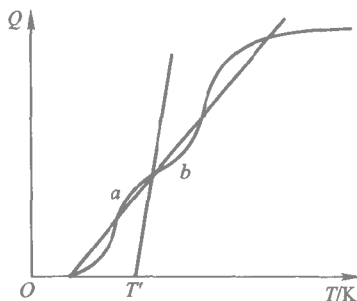


图 5.11 串联放热反应的放热曲线

对简单反应，在列管式气固相固定床反应器中的某一局部，当热阻主要在床层内部时，径向的热量衡算方程为：

$$-\lambda_{er} \left(\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} \right) = (-\Delta H) k_0 e^{-\frac{E}{RT}} c_A^n \quad (5.111)$$

式中 λ_{er} 为床层的径向有效导热系数，系仿照 Fourier 热传导定律定义的，其值主要取决于床层特征（固体颗粒种类、形状、大小、物性等）、流体性质和流动条件。

上述微分方程的边界条件为：

$$r=0, \quad \frac{dT}{dr}=0 \quad (5.112)$$

$$r=R_t, \quad T=T_w$$

式中 R_t 为反应管半径， T_w 为反应管壁温度。令：

$$\theta = \frac{T - T_w}{\frac{RT_w^2}{E}} \quad (5.113)$$

$$\rho = \frac{r}{R_t} \quad (5.114)$$

则式 (5.111) 可化为：

$$-\left(\frac{d^2 \theta}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d\theta}{d\rho} \right) = \frac{E}{RT_w^2} \frac{R_t^2}{\lambda_{er}} (-\Delta H) k_0 e^{-\frac{E}{RT}} c_A^n \quad (5.115)$$

令：

$$\delta = \frac{E}{RT_w^2} \frac{R_t^2}{\lambda_{er}} (-\Delta H) k_0 e^{-\frac{E}{RT_w}} c_A^n$$

则式 (5.115) 可改写成：

$$-\left(\frac{d^2\theta}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d\theta}{d\rho}\right) = \delta \exp\left[-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_w}\right)\right] \quad (5.116)$$

由式 (5.113) 得：

$$T = T_w \left(1 + \frac{RT_w\theta}{E}\right)$$

所以：

$$\delta \exp\left[-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_w}\right)\right] = \delta \exp\left[-\frac{E}{RT_w\left(1 + \frac{RT_w\theta}{E}\right)} + \frac{E}{RT_w}\right]$$

设：\$(T - T_w) \ll T_w\$，即 \$\frac{RT_w\theta}{E} = \frac{T - T_w}{T_w} \rightarrow 0\$ 则可把 \$\frac{1}{1 + \frac{RT_w\theta}{E}}\$ 展开成级数，

略去高次项后得：

$$\frac{1}{1 + \frac{RT_w\theta}{E}} = 1 - \frac{RT_w\theta}{E} \quad (5.118)$$

将式 (5.117)、(5.118) 代入式 (5.116) 得：

$$-\left(\frac{d^2\theta}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d\theta}{d\rho}\right) = \delta e^\theta \quad (5.119)$$

边值条件为：

$$\begin{aligned} \rho = 0, \quad \frac{d\theta}{d\rho} &= 0 \\ \rho = 1, \quad \theta &= 0 \end{aligned}$$

式 (5.119) 中只有一个参数 \$\delta\$，因此床层径向温度分布可表示为：

$$\theta = f(\delta, \rho) \quad (5.120)$$

在数学意义上不稳定即意味着当 \$\delta\$ 大于某临界值 \$\delta_c\$ 后，方程得不到有限解。此 \$\delta_c\$ 已由式 (5.119) 的求解得出，并经实验验证为：

$$\delta_c = 2.0 \quad (5.121)$$

此即为列管式固定床反应器的热稳定条件^[26]。由此可得,对确定的反应系统和反应条件,反应管的最大半径为:

$$R_{\max} = \sqrt{\frac{2\lambda_{\text{er}}RT_w^2}{(-\Delta H)k_0e^{-\frac{E}{RT_w}}c_A^nE}} \quad (5.122)$$

或

$$R_{\max} = \sqrt{\frac{2\lambda_{\text{er}}RT_w^2}{\left[\frac{q_g(T_w)}{V_R}\right]E}} \quad (5.123)$$

式中 q_g 为反应发热量, V_R 为反应器体积。

此外 还可解得 当 $\delta = 2.0$ 时 $\theta_{\max} = 1.37$, 即最大径向温差为:

$$(T - T_w)_{\max} = 1.37 \frac{RT_w^2}{E} \quad (5.124)$$

式 (5.122)~(5.124) 就是热稳定条件对列管式固定床反应器管径和径向温差的限制。

实际过程中罕见简单反应的情况。对于复杂反应,如能简化为一简单反应,则可按以上所述处理。如必须考虑复杂反应,则不能得到显式表示,只能得到数值解。然而式 (5.122)~(5.124) 对于分析床层稳定性显然是十分有用的。

例 5-5 拟在一系列管式固定床反应器中进行邻二甲苯氧化制苯酐的反应。已知该反应器所用列管内径为 25 mm, 反应器进料氧和邻二甲苯的摩尔分数分别为 21% 和 1% 反应器平均压力为 0.11 MPa 熔盐温度为 375 °C。邻二甲苯氧化为苯酐的反应速率方程为:

$$(-r_A) = k p_A p_O \quad \text{kmol}/(\text{kg cat} \cdot \text{h})$$

$$\ln k = -\frac{13500}{T} + 24.44 \quad (k \text{ 的单位为 } \text{kmol}/(\text{kg cat} \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}^2))$$

反应热 $(-\Delta H) = 1283 \text{ kJ/mol}$ 床层堆密度 $\rho_b = 1300 \text{ kg/m}^3$ 径向有效导热系数 $\lambda_{\text{er}} = 2.8 \text{ kJ}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{K})$ 。请该校核该反应器是否满足热稳定性条件,若不满足可采取什么措施?为满足转化率大于 95% 的要求,熔盐温度不能降低。

解:由式 (5.123) 可得单位反应器体积允许的最大发热量为:

$$\left(\frac{q_g}{V_R}\right)_{\max} = \frac{2\lambda_{\text{er}}RT_w^2}{R_t^2 E}$$

因为熔盐侧的液膜传热系数通常很大,所以管壁温度 T_w 可认为等于熔盐温度,于是有:

$$\begin{aligned}\left(\frac{q_g}{V_R}\right)_{\max} &= \frac{2 \times 2.8 \times 8.31 \times (375 + 273)^2}{\left(\frac{0.025}{2}\right)^2 \times 8.31 \times 13\,500} \\ &= 1\,107\,759 \text{ kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})\end{aligned}$$

管壁温度下的反应速率常数：

$$\begin{aligned}k(T_w) &= \exp\left(-\frac{13\,500}{375 + 273} + 24.44\right) \\ &= 32.2 \text{ kmol}/(\text{kg cat} \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}^2)\end{aligned}$$

进口端的反应速率为：

$$\begin{aligned}r_A &= k p_i^2 y_A y_O \\ &= 32.2 \times 0.11^2 \times 0.21 \times 0.01 \\ &= 8.19 \times 10^{-4} \text{ kmol}/(\text{kg cat} \cdot \text{h}) \\ &= 1064.3 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})\end{aligned}$$

单位反应器体积的发热量为：

$$\frac{q_g}{V_R} = 1283 \times 1064.3 = 1\,365\,731 \text{ kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$$

可见单位反应器体积的发热量大于允许的最大发热量，所以该反应器不满足热稳定条件。可采取的措施是用惰性物料稀释进口端催化剂，例如稀释比为 1:1 时单位体积发热量将降低至 682 866 kJ/(m³·h)，可满足热稳定条件。合理的稀释比和稀释高度则应通过详细计算确定。

三、固定床反应器的整体稳定性

前面关于绝热反应器和列管反应器稳定性的分析是仅就反应器中的某一局部而言的。局部的不稳定可因传递而造成整个反应器的不稳定。特别应该注意的是各种形式反馈的效应，意即逆气体流动方向的传递。第二章第四节中曾指出稳定性问题起因于反应系统的非线性性质，由于反应系统的非线性主要表现为温度对反应速率的影响，因此热反馈的效应尤为重要。

常见的热反馈机理有：自热式反应器中进出口物料之间的传热，使出口物料的热量反馈给进口物料；返混导致的热反馈；通过固体颗粒床层和反应器壁的轴向热传导；以及逆流流动的载热体与床层间的传热将热量从下游带到上游引起的热反馈等。

自热式反应器进出口物料之间的热交换会造成相当大的热反馈，引起反应器稳定性问题，这留待后面讨论自热反应器时再作分析。

固体催化剂的有效导热性一般很差，因此催化剂床层的轴向热传导引起的热反馈通常是不重要的。但在实验室反应器中，管壁轴向热传导

引起的热反馈对产生多重定态可能起重要作用。在丁烯氧化脱氢的实验室研究中，曾观察到由此引起的多态现象，但在工业反应器中，器壁轴向热传导的影响大为减小，其行为与实验室反应器有重大差异^[27] 必须在放大中予以注意。

返混对管式反应器出现多重定态的影响已用扩散模型进行了广泛的研究。图 5.12 为在相同进口温度条件下，用扩散模型求解不同返混程度时反应器的出口温度。当返混较小时，出口温度只有惟一的稳定解；当返混程度大于一定数值时，出口温度出现多解，且其中有一个解代表不稳定状态，即只有当热反馈大于一定程度时才可能发生反应器的整体不稳定。

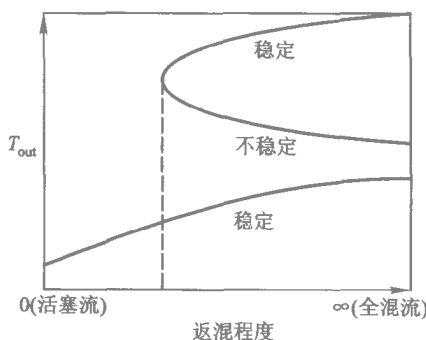


图 5.12 反应器出口温度和返混程度的关系

反应器可能出现多态的返混程度临界值取决于反应热效应、活化能和操作条件。除循环反应器外，工业管式反应器（包括固定床反应器）的返混程度通常远小于其临界值。例如，合成甲醇反应器当 Péclet 数 $(Pe)_h$ $= \frac{u\rho c_p L}{\lambda_{er}}$ 小于 30 时会产生多态，而实际反应器的 $(Pe)_h$ 数大于 600，乙烯氧化反应器 $(Pe)_h$ 数小于 200 时会产生多态，实际反应器的 $(Pe)_h$ 大于 2500^[28]。因此，除少数薄床层的固定床反应器可能因返混产生多态外，大多数管式反应器和固定床反应器的返混都不致引起不稳定。

四、列管式固定床反应器的参数敏感性

固定床反应器的参数敏感性是指某些参数（如进料温度或浓度、反应管壁温度、冷却介质温度等）的少许变化对反应器内的温度和浓度状态及反应结果的影响程度。在进行强放热反应的列管式固定床反应器中，反应管的热点温度往往会随操作条件的微小变化而发生显著变化，甚至影

响反应器的安全操作。对这一问题已进行了广泛的理论分析和实验研究。

图 5.13 为利用无轴向返混的拟均相一维模型研究冷却介质温度对邻二甲苯氧化列管式固定床反应器轴向温度分布的影响的计算结果^[29]。由图可见,当冷却介质温度为 350℃ 时,热点尚不明显;当冷却介质温度为 355℃ 时,已有明显的热点,热点温度较冷却介质温度高 20℃ 当冷却介质温度升高至 362℃,热点温度已较冷却介质温度高出 40℃ 当冷却介质温度达 365℃ 时,反应器“飞温”。这表明当冷却介质温度高于 362℃ 时,反应器的操作状态对冷却介质温度是极其敏感的。

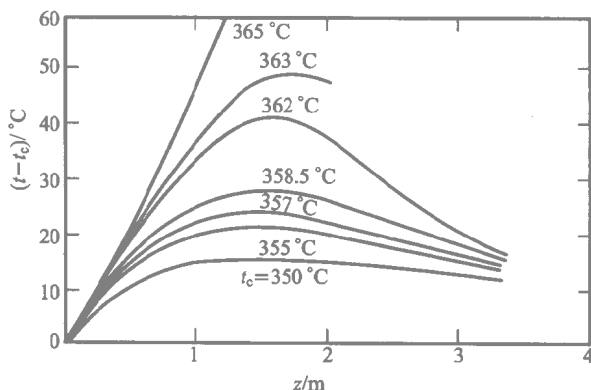


图 5.13 冷却介质温度对邻二甲苯氧化列管反应器轴向温度分布的影响

参数敏感性对反应器的设计和操作都有重要意义。一般说,反应器不应在敏感区及其附近操作。因此,在进行详细的设计计算之前,选择合适的反应器结构尺寸和操作条件,以限制热点温度和避免其对参数变化的过度敏感是有意义的。

许多研究者采用不同的方法导出了列管反应器的失控判据^[30] 他们的结果被标绘于图 5.14。此图的横坐标为 $S = \beta \epsilon$ 即量纲为一的绝热温升

$$\beta = \frac{(-\Delta H) c_{A0}}{\rho c_p T_0} = \frac{(-\Delta H) y_{A0}}{M_r c_p T_0}$$

和量纲为一的活化能

$$\epsilon = \frac{E}{RT_0}$$

的乘积；纵坐标为 $\frac{N}{S}$ ，其中

$$N = \frac{4U}{d_t \bar{M}_r c_p k_b} \quad (5.125)$$

式中， U 为总传热系数， d_t 为反应管直径， \bar{M}_r 为平均相对分子质量； k_b 为以单位体积催化剂为基准的反应速率常数，于是

$$\frac{N}{S} = \frac{4URT_0^2}{d_t k_b c_{A0} (-\Delta H) E} \quad (5.126)$$

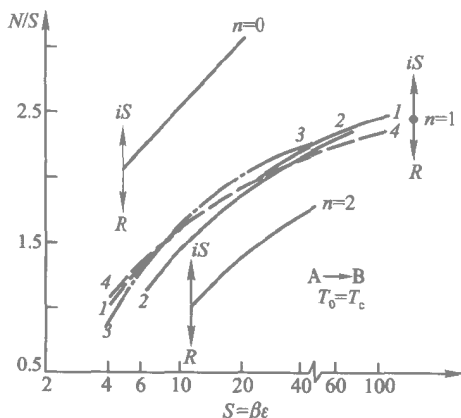


图 5.14 列管式固定床反应器“飞温”判据图
曲线 1, 2, 3, 4 为不同研究者提出的一级反应失控判据

此图是在反应物进口温度和冷却介质温度均等于 T_0 的条件下作出的，图中曲线以上的区域表示反应器的状态对操作参数不敏感，曲线以下的区域则表示可能因操作参数的小变动导致反应器“飞温”。这些曲线可方便地用于选择避免“飞温”的操作条件和反应管直径。由图和 $\frac{N}{S}$ 的定义可

见，一切使 $\frac{N}{S}$ 增大的措施都有利于降低反应器的参数敏感性。当由于结构的原因不能进一步减小管径，由于工艺上的原因不能进一步减小反应物初浓度 c_{A0} 时，用惰性固体颗粒稀释催化剂以减小体积反应速率常数 k_b ，也是设计中可以采用的降低反应器敏感性的一种措施。

例 5-6 对例 5-5 中的反应器的参数敏感性进行校核。已知总传热系数 $U = 346 \text{ kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K})$ ，气体比定压热容 $c_p = 1.05 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

解：根据反应气流的组成，其平均相对分子质量为：

$$\overline{M}_r = 106 \times 0.01 + 32 \times 0.21 + 28 \times 0.78 = 29.62$$

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta H)_{yA0}}{\overline{M}_r c_p} = \frac{128\,300 \times 0.01}{29.62 \times 1.05} = 414.6 \text{ K}$$

$$S = \frac{\Delta T_{ad} E}{RT_0^2} = \frac{414.6 \times 112\,860}{8.31(375 + 273)^2} = 13.42$$

因氧大大过量，将反应作拟一级反应处理，于是：

$$k = \exp\left(-\frac{112\,860}{8.31 \times 648} + 24.44\right) \times 0.11 \times 0.21 = 0.744 \text{ kmol}/(\text{kg} \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$$

$$N = \frac{4U}{d_i \overline{M}_r c_p k \rho p_i} = \frac{4 \times 346}{0.025 \times 29.62 \times 1.05 \times 0.744 \times 1300 \times 0.11} = 16.8$$

于是：

$$\frac{N}{S} = \frac{16.8}{13.42} = 1.25$$

点(13.42, 1.25)落在图 5.14 中曲线 1、2、3、4 的下方，所以此反应器对操作参数是敏感的。为了使反应器不在敏感区操作，也需用惰性固体颗粒对催化剂进行稀释，若稀释比为 1:1，则 $\frac{N}{S} = 2.50$ ，点(13.42, 2.50)已落在图 5.14 的不敏感区。

五、自热式固定床反应器

对需在高温下进行的放热反应，例如氨的合成、二氧化硫的接触氧化，工业上往往利用反应放出的热量来预热反应物，使它达到所需的反应温度，这类反应器称为**自热式反应器**。固定床反应器可通过以下方式实现自热操作：① **外部换热式**，即在绝热条件下进行反应，在热交换器中用离开反应器的热物料对反应原料进行预热[图 5.15(a)]；② **整体换热式**，即用反应原料作为列管式反应器中的冷却介质，反应与换热同时进行[图 5.15(b)]；③ **循环式**，即部分高温出口物流循环返回反应器进口[图 5.15(c)]。在正常操作时，自热反应器实现了能量的自给自足，但在开工阶段需要一外热源，使反应器达到启动温度。

自热反应器中进出物流之间的热交换会造成相当大的热反馈，引起反应器的稳定性问题。现以外部换热器中冷、热流体逆流的自热反应器为例进行分析 图 5.16 示意其流程和温度分布。

反应器和换热器的物料衡算方程和热量衡算方程分别为：

反应器

$$u \frac{dc_A}{dz} = -\rho_b(-r_A) \quad (5.127)$$

$$u\rho c_p \frac{dT}{dz} = \rho_b(-r_A)(-\Delta H) \quad (5.128)$$

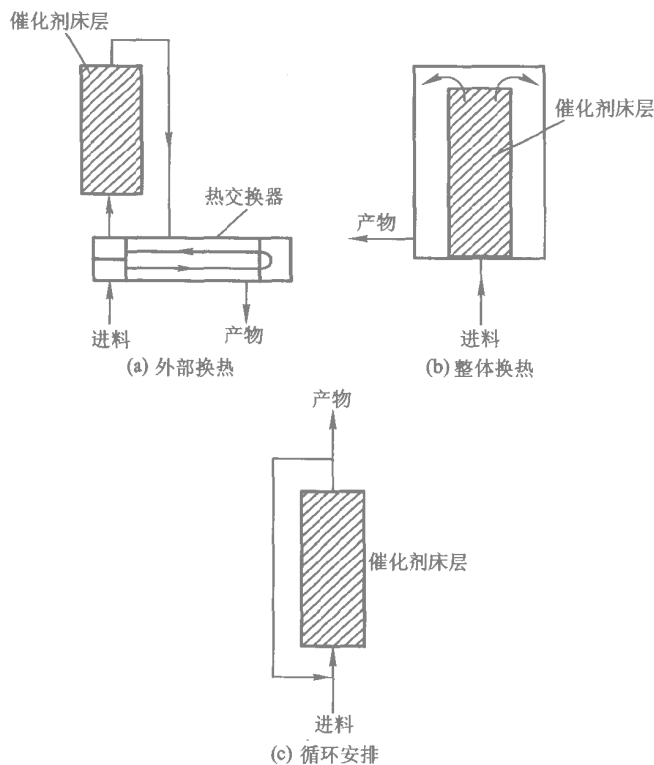


图 5.15 自热式固定床反应器的类型

换热器

$$\frac{dT_1}{dz_1} = \frac{U\pi d_1}{(q_n c_p)_1} (T_2 - T_1) \tag{5.129}$$

$$(q_n c_p)_1 dT_1 = -(q_n c_p)_2 dT_2 \tag{5.130}$$

式中， T 为反应器中反应物流的温度， T_1 为换热器中冷流体的温度， T_2 为换热器中热流体的温度。

上述微分方程的边值条件为：

反应器

$$\begin{aligned} z = 0 \text{ 处, } c_A &= c_{A0} \\ T &= T(0) = T_1(L_1) \quad (\text{未知}) \end{aligned} \tag{5.131}$$

换热器

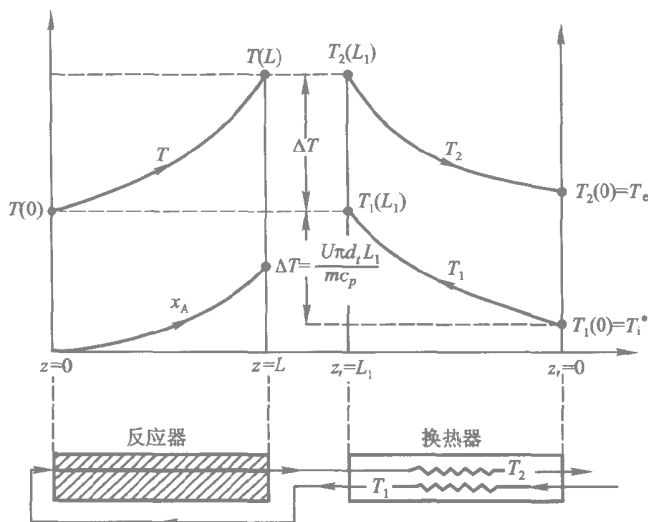


图 5.16 外部换热式自热固定床反应器的流程和温度分布

$$\begin{aligned} z_1 = 0 \text{ 处, } T_1 &= T_i \\ T_2 &= T_e \quad (\text{未知}) \end{aligned} \quad (5.132)$$

在绝热反应器中，反应物温度和转化率之间存在以下关系：

$$T = T(0) + \Delta T_{ad}(x_A - x_{A0})$$

将此式代入反应速率计算式，则有：

$$r_A(x_A, T) = r_A[x_A, T(0) + \Delta T_{ad}(x_A - x_{A0})]$$

再将此式代入式 (5.127) 并移项积分：

$$\frac{\rho_b L}{u c_{A0}} = \frac{m}{q_{nA0}} = \int_{x_{A0}}^{x_A(L)} \frac{dx_A}{r_A[x_A, T(0) + \Delta T_{ad}(x_A - x_{A0})]}$$

在进料转化率 x_{A0} 、进料摩尔流量 q_{nA0} 、催化剂装量 m 确定的条件下，反应器出口转化率是反应器进口温度 $T(0)$ 的函数，即：

$$x_A(L) = x_{A0} + f[T(0)] \quad (5.133)$$

对可逆放热反应，这种进出口状态之间的关系如图 5.17 中的钟形曲线所示。随着反应器进口温度升高，出口转化率 $x_A(L)$ 先上升，这是由反应速率和温度间的 Arrhenius 关系决定的；但当进口温度超过某临界值后，进口温度的进一步提高将使出口转化率下降，这是由于温度升高对化学

平衡的不利影响造成的。

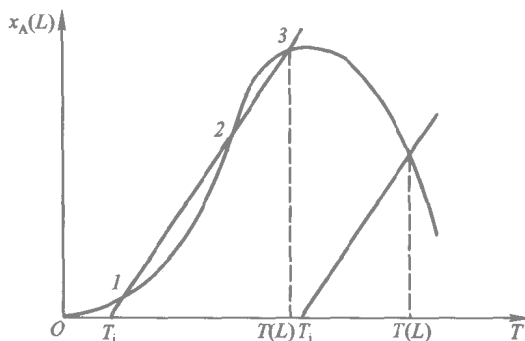


图 5.17 外部换热自热反应器的多重定态

反应器的进口温度 $T(0)$ 系由整个反应 - 换热系统的热量衡算确定。设反应物流的比热容不随温度和组成而变，则上述逆流换热器中冷、热流体的温度差将为常数，即：

$$\Delta T = T_2(0) - T_i = T_2 - T_1 = T_2(L_1) - T(0)$$

于是换热器的热量衡算方程式 (5.129) 可写为：

$$q_n c_p [T(0) - T_i] = UA \Delta T \quad (5.134)$$

式中 $A = \pi d_1 L$ 为传热面积 将 $T(0) - T_i$ 改写为：

$$T(0) - T_2(L_1) + T_2(L_1) - T_i = -\Delta T + T_2(L_1) - T_i$$

则可由式 (5.134) 导出：

$$T_2(L_1) - T_i = \Delta T \left(1 + \frac{UA}{q_n c_p} \right) \quad (5.135)$$

$\Delta T = T_2(L_1) - T(0)$ 为反应器在绝热条件下的温升，所以：

$$\Delta T = \Delta T_{ad} [x_A(L) - x_{A0}] \quad (5.136)$$

代入式 (5.135) 得：

$$x_A(L) - x_{A0} = \frac{1}{\Delta T_{ad} \left(1 + \frac{UA}{q_n c_p} \right)} [T_2(L_1) - T_i] \quad (5.137)$$

在 $x_A - T$ 图上标绘上述方程，为一斜率为 $\frac{1}{\Delta T_{ad} \left(1 + \frac{UA}{q_n c_p} \right)}$ 在 T 轴上截

距为 T_i 的直线。整个反应 - 换热系统的定态必须同时满足式 (5.133) 和式 (5.137) 定态点即为 $x_A - T$ 图上钟形曲线和直线的交点。它们可能只有一个交点, 也可能有三个交点, 即反应器和换热器组成的系统可能有多个定态。

定态点 $_1$ 因为转化率太低无实际意义。定态点 $_2$ 是不稳定的, 所以反应器的实际操作点一般应选择定态点 $_3$ 。随着操作过程中反应器、换热器状况的变化, 若不能适时调整操作参数, 反应器可能熄火。例如, 随着使用过程中催化剂活性下降, 钟形曲线会逐渐下移, 随着换热器积垢, 传热系数下降, 直线斜率将逐渐增加; 这都可能导致上交点消失, 反应器熄火。为防止熄火, 可及时适当提高换热器冷物料的进口温度。

第六节 流化床反应器的模型化

流化床反应器中气固接触方式极其复杂, 虽然已作了长期的努力, 提出的流化床反应器的数学模型不下数十种, 但这些模型大多只能用于回归一定条件下的实验结果, 而不具备预测能力。因此, 应该指出: 对大型流化床反应器, 对床层流体力学进行确切可靠的分析的需要远远超出对模型多样化的需要; 已提出的各种模型实际上都大同小异, 而且在大型装置面前往往失败。在没有取得新的突破之前, 应当慎重对待流化床反应器的模型预测, 这些预测的作用主要在更完善地解释各种参数的相对重要性及其变化所引起的效应, 通常不足以作为设计的充分依据。

一、鼓泡流化床的数学模型

工业流化床反应器, 尤其是进行气固相催化反应时, 大多在鼓泡流化床状态操作, 表观气速 $u_0 = (5 \sim 30) u_{mf}$ 。实验表明, 鼓泡流化床中气相转化率的变化范围很大, 可从接近活塞流直至远低于全混流, 对新设计的反应器很难可靠估计其转化率, 这种状况曾使人困惑多年。

早期曾试图借助均相反应器的流动模型来建立流化床反应器的数学模型, 但不论活塞流模型、全混流模型, 还是扩散模型、多釜串联模型, 都无法解释流化床反应器的转化率有时比全混流反应器还低的现象。

要解释这种现象, 只能假设一部分气相反应物短路通过反应器。这和鼓泡流化床反应器的实际情况倒是比较符合的, 因为确实有很大一部分气体以气泡形式通过流化床, 气泡中催化剂含量极低, 对转化率的贡献微不足道。但另一方面, 在工业流化床反应器中, 以气泡形式通过床层的

气量占很大比例，实际转化率又不如气泡中所有气体都短路这么低。由此想到，由于气泡在流化床中不断发生凝并和分裂，在气泡相和乳化相之间造成了某种气体交换，正是这一系列考虑导致了所谓的两相模型。

曾有人用两相模型处理流化催化裂化反应器，据称能令人满意地拟合操作数据。但对每种原料油，模型中的参数必须采用不同的数值，有时模型参数的数值也不符合物理意义，如气泡相体积和经过乳化相的气体流率可能为负值。面对这种情况，两相模型只得放弃，因为它虽能拟合数据，但却无法进行任何有意义的预测，特别是对新反应器的设计，完全不知道该如何设定各模型参数的数值。

研究者认识到：出现这种困难是由于尚缺乏有关流化床中气固接触和流型的知识，如果希望开发一种有预测能力的流化床反应器模型，必须做更多的工作去了解流化床中发生的过程，特别是必须对气泡的行为有更多的了解，因为许多困难皆因它而起。

在这方面有两项进展具有特别重要的意义。一项是 Davidson 等^[31]有关流化床中单个上升气泡内的运动状况的出色的理论分析和实验验证。他们发现气泡上升速度仅仅取决于气泡的大小，而气泡空穴内气体的行为仅仅取决于上升气泡和乳化相中的上升气体之间的相对速度 u_{br} 。他们发现，在极端情况下，气泡内气体的行为有如图 5.18 所示的两种截然不同的方式。对催化反应，令人感兴趣的主要是图 5.18 左边所示的细颗粒床层中气泡的行为。

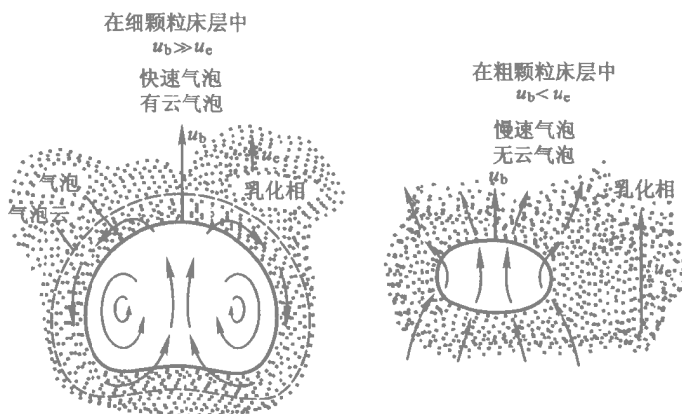


图 5.18 鼓泡流化床中上升气泡空穴内气体流动的两种极端情况

对细颗粒床层，在气泡和环绕气泡的气泡云之间有气体循环。气泡内的气体形成一涡流环，而与床层中其余气体相互分离。理论分析得到：

$$\frac{\text{气泡云厚度}}{\text{气泡直径}} \approx \frac{u_e}{u_{br}} \quad (5.138)$$

式中 u_e 为乳化相中气体上升速度。由上式可见, 如果气泡上升速度为乳化相中气体上升速度的 25 倍 (这并不罕见, 在某些工业流化床装置中, 此比值可达 100 甚至更高), 那么气泡云厚度只有气泡直径的 4%。

关于单一气泡的第二个发现是每一上升气泡后均有一固体尾迹, 定义尾迹体积与气泡体积之比为 α , α 之值在 0.2~2 之间。

根据上面两个似乎很简单的发现, 可导出各种流体力学型的流动模型来描述鼓泡流化床的行为。现介绍其中应用最广的国井 - Levenspiel (K-L 模型^[32]。

K-L 模型适用于快速气泡的自由鼓泡床, 在模型推导中引入如下假设:

(1) 气泡是球形的, 所有气泡直径均为 d_b , 而且所有气泡均服从 Davidson 模型, 即床层中含有被薄气泡云包围的通过乳化相上升的气泡, 和气泡相比, 气泡云体积是很小的, 通过气泡云向上流动的气体可忽略, 即处于 $u_b \gg u_e$ 的区域 (见图 5.18)。

(2) 乳化相处于临界流化状态, 在乳化相内气固相对速度保持恒定。

(3) 每一气泡后有一固体尾迹, 这导致了床层中的固体循环, 在气泡后面固体向上流动, 而在床层其余部位固体向下流动。如果这种固体向下流动足够快, 将阻碍乳化相中的气体向上流动, 且乳化相中的气体向上流动可能停止, 甚至逆转。在实验中, 已观察到乳化相中的气体向下流动, 当 $u_0 > (3 \sim 11) u_{mf}$ 时, 可能发生乳化相中气体流向的逆转。为简化, K-L 模型忽略乳化相中气体的上流或下流。

K-L 模型中气、固相的流动状况及有关模型参数的符号如图 5.19 所示。

令:

u_0 为表观气速, m^3 气体 / (m^2 床层截面积 $\cdot s$);

d 为床层直径 m ;

ϵ 为床层空隙率;

下标 b、c、e 和 w 分别指气泡、气泡云、乳化相和尾迹;

下标 m、mf 和 f 分别指固定床、临界流态化和鼓泡流化床状态。

给定 u_{mf} 、 ϵ_{mf} 、 u_0 、 α 和气泡有效尺寸 d_b 后, 可利用 K-L 模型获得描述流化床反应器流动、各相体积分数、气固相交换速率等特性的诸参数, 并由此预测反应器的性能。因为 u_{mf} 、 ϵ_{mf} 、 u_0 和 α 均可直接测定, 所以气泡有效尺寸 d_b 是 K-L 模型的惟一模型参数。

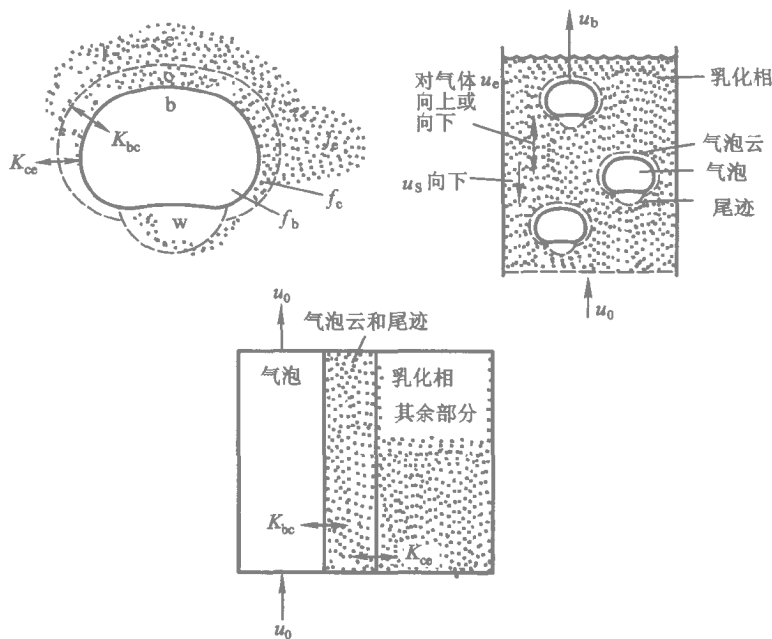


图 5.19 K-L 鼓泡流化床模型中气、固相的流动状况及有关模型参数的符号

用于床层物料衡算的描述床层各种传递特性的有关参数可用下列各式计算：

气泡相对于乳化相的上升速度

$$u_{br} = 0.711(gd_b)^{\frac{1}{2}} \quad \text{m/s} \quad (5.139)$$

式中 g 为重力加速度, $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ 。

床层其余部位气速为 u_{mf} 。

鼓泡床中气泡速度

$$u_b = u_0 - u_{mf} + u_{br} \quad \text{m/s} \quad (5.140)$$

床层气泡分率

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b} = 1 - \frac{u_{br}}{u_b} \quad (5.141)$$

当 $u_0 \gg u_{mf}$ 时, $\delta \approx \frac{u_0}{u_b}$ 。

不同状态下床层高度的相互关系：

$$H_m(1 - \epsilon_m) = H_{mf}(1 - \epsilon_{mf}) = H_f(1 - \epsilon_f) \quad (5.142)$$

$$1 - \delta = \frac{1 - \epsilon_f}{1 - \epsilon_{mf}} = \frac{H_{mf}}{H_f} \quad (5.143)$$

乳化相固相下流速度

$$u_s = \frac{\alpha \delta u_b}{1 - \delta - \alpha \delta} \quad \text{m/s} \quad (5.144)$$

乳化相气相上升速度

$$u_e = \frac{u_{mf}}{\epsilon_{mf}} - u_s \quad \text{m/s} \quad (5.145)$$

此值可能为正或为负。

利用 Davidson 关于气泡 - 气泡云循环的理论分析和 Higbie 关于气泡云 - 乳化相扩散的理论, 可导出气泡和气泡云的交换系数:

$$K_{bc} = 4.50 \left(\frac{u_{mf}}{d_b} \right) + 5.85 \left(\frac{D^{1/2} g^{1/4}}{d_b^{5/4}} \right) \quad \text{s}^{-1} \quad (5.146)$$

以及气泡云 - 尾迹和乳化相的交换系数:

$$K_{ce} = 6.77 \left(\frac{\epsilon_{mf} D u_{br}}{d_b^3} \right)^{1/2} \quad \text{s}^{-1} \quad (5.147)$$

根据实验测定粗略估计, 气泡中固体体积与床层体积之比为:

$$f_b = 0.001 \sim 0.01$$

气泡云和尾迹中固体体积与床层体积之比可由下式估算:

$$f_c = \delta (1 - \epsilon_{mf}) \left(\frac{\frac{u_{mf}}{\epsilon_{mf}}}{u_{br} - \frac{u_{mf}}{\epsilon_{mf}}} + \alpha \right) \quad (5.148)$$

乳化相中固体体积与床层体积之比为:

$$\begin{aligned} f_e &= (1 - \epsilon_{mf})(1 - \delta) - f_c - f_b \\ &= 1 - \epsilon_f - f_c - f_e \end{aligned} \quad (5.149)$$

所以:

$$f_b + f_c + f_e = f_{\text{total}} = 1 - \epsilon_f$$

鼓泡床高度为:

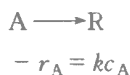
$$H_{\text{BFB}} = H_f = \frac{m}{\rho_s A (1 - \epsilon_f)} \quad (5.150)$$

在模型推导中，国井和 Levenspiel 还作了以下两个假定：

- (1) 忽略通过气泡云的气体流量，因为对快速气泡，气泡云体积很小。
- (2) 忽略通过乳化相的上流或下流气体，因为和气泡相比，这部分气体流量是非常小的。

在 K-L 模型中，乳化相事实上被视为静止。当然，当气泡带有厚气泡云（对不太大和上升速度不太快的气泡），或通过乳化相的气体流量不可忽略时 [u_0 接近 u_{mf} 如 $u_0 = (1 \sim 2) u_{mf}$]，需导出更复杂的模型。但是对快速气泡和气泡很活跃的细颗粒床层，上述假定是合理的。

现以一级反应



为例，导出鼓泡流化床性能的计算式。

如图 5.20 所示，在床层中取一薄层进行物料衡算。床层中发生的各种过程间的关系可描述如下：

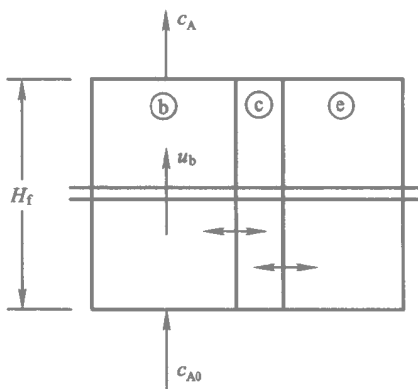


图 5.20 鼓泡流化床物料衡算示意图

随气泡上升 的反应物 A	$\xrightarrow[\delta K_{bc}]{\text{传递}}$	气泡云中的 反应物 A	$\xrightarrow[\delta K_{ce}]{\text{传递}}$	乳化相中的 反应物 A
反应 $\downarrow f_b k$		反应 $\downarrow f_c k$		反应 $\downarrow f_e k$
气泡中生 成的产物		气泡云中 生成的产物		乳化相中 生成的产物

于是可列出组分 A 的物料衡算方程：

总消耗量 = 气泡相的反应量 + 传递至气泡云的量

即：

$$-u_b \delta \frac{dc_{Ab}}{dz} = f_b k c_{Ab} + \delta K_{bc} (c_{Ab} - c_{Ac}) \quad (5.151)$$

传递至气泡云的量 = 气泡云相的反应量 + 传递至乳化相的量

即：

$$\delta K_{bc} (c_{Ab} - c_{Ac}) = f_c k c_{Ac} + \delta K_{ce} (c_{Ac} - c_{Ae}) \quad (5.152)$$

传递至乳化相的量 = 乳化相的反应量

即：

$$\delta K_{ce} (c_{Ac} - c_{Ae}) = f_e k c_{Ae} \quad (5.153)$$

从上述方程中消去 c_{Ac} 、 c_{Ae} 并从床层底部积分至顶部得：

$$\ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \left[f_b k + \frac{1}{\frac{1}{\delta K_{bc}} + \frac{1}{f_c k + \frac{1}{\frac{1}{\delta K_{ce}} + \frac{1}{f_e k}}}} \right] \frac{H_{BFB}}{u_0} \quad (5.154)$$

上式括号中除反应速率常数 k 外的各参数均取决于气泡大小 d_b 。若以气泡大小为参变量，可将流化床性能标绘如图 5.21。可见，对大气泡因为大量气体以气泡形式短路通过床层，床层转化率可能比全混流反应器还低，随着气泡变小，相同停留时间下的转化率逐渐增加。

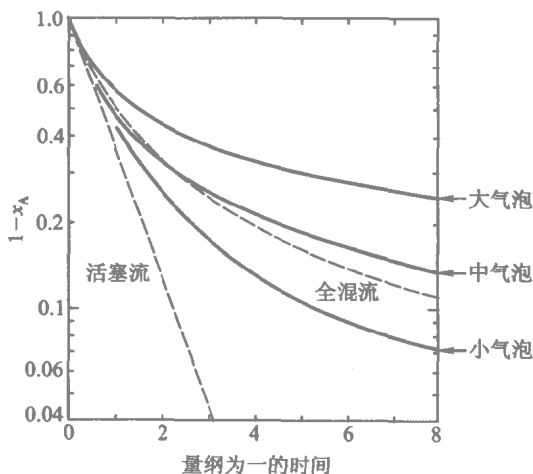


图 5.21 不同大小气泡的流化床性能及与全混流反应器和活塞流反应器的比较

例 5-7 在流化床反应器中进行硝基苯催化加氢生产苯胺：



由于氢气大大过量，反应前后的体积变化可忽略，并可将此反应视为一级反应：

$$\begin{aligned} -r_A &= kc_A \\ k &= 1.2 \text{ cm}^3/(\text{cm}^3\text{cat}\cdot\text{s}) \end{aligned}$$

其他有关数据如下：

$$\begin{array}{lll} H_m = 1.4 \text{ m} & \rho_c = 2.2 \text{ g/cm}^3 & d_b = 10 \text{ cm} \\ d_t = 3.55 \text{ m} & D = 0.9 \text{ cm}^2/\text{s} & \alpha = 0.33 \\ T = 270^\circ\text{C} & u_{mf} = 2 \text{ cm/s} & \epsilon_m = 0.4071 \\ u_0 = 30 \text{ cm/s} & \epsilon_{mf} = 0.60 & \end{array}$$

计算硝基苯的转化率。

解：计算相对于乳化相的气泡上升速度：

$$u_{br} = 0.711(gd_b)^{1/2} = 0.711 \times (9.81 \times 0.1)^{1/2} = 0.704 \text{ m/s}$$

气泡上升速度为：

$$u_b = u_0 - u_{mf} + u_{br} = 0.3 - 0.02 + 0.704 = 0.984 \text{ m/s}$$

$$\frac{u_b}{u_f} = \frac{u_b}{u_{mf}/\epsilon_{mf}} = \frac{0.984}{0.02/0.60} = 29.5$$

气泡相上升速度比乳化相快近 30 倍 属快速气泡 气泡云厚度小于 1 cm, K-L 鼓泡床模型适用。

床层中气泡分率为：

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b} = \frac{0.3 - 0.02}{0.984} = 0.285$$

流化床空隙率为：

$$\begin{aligned} \epsilon_f &= 1 - (1 - \epsilon_{mf})(1 - \delta) \\ &= 1 - 0.4(1 - 0.285) = 0.714 \end{aligned}$$

气泡相和气泡云之间的交换系数为：

$$\begin{aligned} K_{bc} &= 4.50 \frac{u_{mf}}{d_b} + 5.85 \frac{D^{1/2} g^{1/4}}{d_b^{5/4}} \\ &= 4.50 \times \frac{0.02}{0.1} + 5.85 \times \frac{(0.9 \times 10^{-4})^{1/2} \times 9.81^{1/4}}{0.1^{5/4}} \\ &= 2.65 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

气泡云 - 尾迹和乳化相之间的交换系数为：

$$K_{ce} = 6.77 \left(\frac{\epsilon_{mf} D u_{br}}{d_b^3} \right)^{1/2}$$

$$= 6.77 \times \left(\frac{0.6 \times 0.9 \times 10^{-4} \times 0.704}{0.1^3} \right)^{1/2}$$

$$= 1.32 \text{ s}^{-1}$$

取气泡中固相体积和床层体积之比为 0.002。

气泡云 - 尾迹中固相体积和床层体积之比为：

$$f_c = \delta(1 - \epsilon_{mf}) \left(\frac{\frac{3u_{mf}}{\epsilon_{mf}}}{u_{br} - \frac{u_{mf}}{\epsilon_{mf}}} + \alpha \right)$$

$$= 0.285 \times (1 - 0.6) \times \left(\frac{\frac{3 \times 0.02}{0.6}}{0.704 - \frac{0.02}{0.6}} + 0.33 \right)$$

$$= 0.0546$$

乳化相中固相体积和床层体积之比为：

$$f_e = (1 - \epsilon_f) - f_c - f_b$$

$$= 1 - 0.714 - 0.0546 - 0.002$$

$$= 0.229$$

鼓泡床高度为：

$$H_{\text{BFB}} = \frac{H_m(1 - \epsilon_m)}{1 - \epsilon_f} = \frac{1.4 \times (1 - 0.4071)}{1 - 0.714} = 2.9 \text{ m}$$

$$\ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \left[f_b k + \frac{1}{\frac{1}{\delta K_{bc}} + \frac{1}{f_c k + \frac{1}{\frac{1}{\delta K_{ce}} + \frac{1}{f_e k}}}} \right] \frac{H_{\text{BFB}}}{u_0}$$

$$= \left[0.002 \times 1.2 + \frac{1}{\frac{1}{0.285 \times 2.65} + \frac{1}{0.0546 \times 1.2 + \frac{1}{\frac{1}{0.285 \times 1.32} + \frac{1}{0.229 \times 1.2}}}} \right] \frac{2.9}{0.3}$$

$$= 1.695$$

$$\frac{c_{A0}}{c_A} = 5.447$$

$$x_A = 1 - \frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - \frac{1}{5.447} = 0.8164$$

二、循环流化床或提升管反应器的模型化

循环流化床或提升管反应器中所有固体颗粒都将被气流夹带而离开反应器，床层中固含量极低。这类反应器主要用于催化剂快速失活的快速反应，如以分子筛作为催化剂的重油催化裂化反应。

至今, 对这类反应器进行数学模拟时, 气、固两相的流型大多采用一维活塞流模型, 并认为固体颗粒是均匀分布于气流之中的^[33,34]。这种处理显然是过于简化的, 例如, 已发现在床层的同一截面上, 固含量实际上是不均匀的, 在中心部位因气速高固含量较低, 而在近器壁处因气速低固含量较高, 甚至可能因中心部位颗粒随气流上升, 近器壁处颗粒下落而出现颗粒部分循环的现象。

在进行这类反应器的模拟时需考虑的另一问题是固体颗粒的滑落, 这会导致表观气速和表观颗粒速度之间的差别。颗粒滑落速度通常视为与极限流化速度, 即颗粒自由沉降速度相等, 于是有:

$$u_{sl} = u_t = u_{g0} - u_{p0} \quad (5.155)$$

是否考虑滑落对估计床层空隙率和催化剂活性分布都会有影响, 从而影响到反应器性能的预测。

总之, 对这类反应器中颗粒运动和气、固相间相互影响的规律的了解还很不充分, 对这类反应器性能的预测也会包含很多不确定因素, 关于这方面的详细情况可参阅文献^[32,35]。

参 考 文 献

- [1] 陈敏恒, 袁渭康. 化学反应工程中的模型方法. 化学工程, 1980. 1: 1~12
- [2] King R P. Some Problems in Chemical Reactor Analysis with Stochastic Features. Ind Eng Chem Fundam. 1970, 9: 190~192
- [3] Kunii D, Furusawa T. Prediction of Hot-Spot Location in Catalytic Fixed Bed Reactors. Chem Eng J. 1972, 4: 268~281
- [4] Froment G F, Bischoff K B. Chemical Reactor Analysis and Design. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1990. 551
- [5] Wei J, Lee W, Krambeck F J. Catalyst Attrition and Deactivation in Fluid Catalytic Cracking Systems. Chem Eng Sci. 1977, 32: 1211~1218
- [6] Weekman V W. Lumps, Models, and Kinetics in Practice. AIChE Monograph Series, 1979, 75: 11
- [7] 都拉斯瓦梅 L K 马歇尔 R A 编. 世界化学反应工程进展. 邹仁望, 陆乃宸等译. 北京: 烃加工出版社, 1984. 43~58
- [8] 朱中南 贝亦民 顾春根 陈敏恒. 乙苯脱氢绝热反应器的数学

模型和设计优化计算. 化学反应工程与工艺, 1985, 1(1,2):120~132

[9] 朱中南 吴民权 张浩等. 工业反应过程的开发方法 II: 负压法乙苯脱氢绝热反应器的开发. 石油化工, 1994, 23:173~181

[10] Froment G F. Chemical Reaction Engineering, Advances in Chemistry Series, Am Chem Soc, 1972

[11] Froment G F. 5th Eur Symp Chem React Engng. Amsterdam, New York: Elsevier Publ Co, 1972

[12] Votruba J, Hlavacek V, Marek M. Packed Bed Axial Thermal Conductivity. Chem Eng Sci, 1972, 27: 1845~1851

[13] Carberry J J, Wendel M M. A Computer Model of the Fixed Bed Catalytic Reactor I: The Adiabatic and Quasi-adiabatic Cases. AIChE J. 1963, 9:129~133

[14] Young L C, Finlayson B A. Axial Dispersion in Non-isothermal Packed Bed Chemical Reactors. Ind Eng Chem Fundam, 1972, 12:412~422

[15] Hlavacek V. Aspects in Design of Packed Catalytic Reactors. Ind Eng Chem, 1970, 62(7):8~26

[16] 程迎生, 袁渭康. 二维模型下逆流壁冷管式固定床反应器的多态行为. 自然科学进展, 1992, 2(4):324

[17] 肖文德, 袁渭康. Modeling and Simulation for Adiabatic Fixed-Bed Reactor with Flow Reversal. Chem Eng Sci. 1994, 49:3631~3641

[18] 张琪宏, 陈敏恒, 袁渭康. Multiplicity in Adiabatic Fixed Bed Reactor: Ignition of Reactors. IChE Symposium Ser, 1984, 87: 147

[19] DeWash A P, Froment G F. A Two Dimension Heterogeneous Model for Fixed Bed Catalytic Reactors. Chem Eng Sci. 1971, 26:629~634

[20] Press W H, Flannery B P, Teukalsby S A, Vetterling W T. Numerical Recipes: Art of Scientific Computing. Cambridge University Press, 1986

[21] Davis M E. Numerical Methods and Modeling for Chemical Engineers. New York: John Wiley & Sons, 1984

[22] Finlayson B A. Nonlinear Analysis in Chemical Engineering. New York: McGraw Hill, 1980

[23] Jenson V G, Jeffreys G V. Mathematical Methods in Chemical Engineering. 2nd ed. New York: Academic Press, 1977

[24] Bos A N R, Van De Beld, Martens H J and Westerterp K R. Behaviour of an Adiabatic Packed Bed Reactor Part2: Modelling. Chem

Eng Comm,1993,121:55~80

[25] 袁渭康. 工业反应过程的开发方法: Ⅲ. 工业废气催化燃烧反应器的开发. 石油化工, 1994,23(3):181~185

[26] 陈敏恒. 管式催化反应器的热稳定性. 化学世界, 1965,(2): 81~83

[27] 戴迎春, 陈良恒, 袁渭康. Heat Feedback Effects in Adiabatic Reactor. Chem Eng Sci, 1991,43:1679~1684

[28] 弗罗门特 G F. 比肖夫 K B 著. 反应器分析与设计. 邹仁璠等译. 北京: 化学工业出版社, 1985:564~568

[29] Froment G F. Fixed Bed Catalytic Reactors. Ind Eng Chem, 1967,59(2):18~27

[30] Froment G F, Bischoff K B. Chemical Reactor Analysis and Design. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1990:410

[31] Davidson J F and Harrison D. Fluidized Particles. New York: Cambrige Univ Press, 1963

[32] Kunii D and Levenspiel O. Fluidization Engineering. 2nd ed. Boston, Ma: Butterworth-Heinemann, 1991

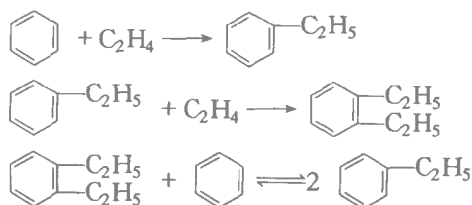
[33] Shah Y T, Huling G P, Paraskos J A and Mckinney J D. A Kinematic Model for an Adiabatic Transfer Line Catalytic Cracking Reactor. Ind Eng Chem Proc Des Dev, 1977,16:89~94

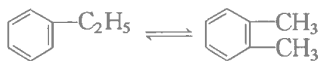
[34] Kaihong Zhu et al. A Computer Model for Commercial Riser Reactor Operation. Rev in Proc Chem Eng, 1999,2:1~21

[35] Kunii D and Levenspiel O. Circulating Fluidized-Bed Reactors. Chem Eng Sci, 1997,52:2471~2482

习 题

5-1 苯和乙烯在一绝热固定床反应器中进行气相烷基化反应, 发生的主要反应有:





因床层较厚，气体流速较高，轴向返混和相间传递的影响均可忽略。请写出该反应器的一组独立的物料衡算方程和热量衡算方程。

5-2 醋酸酐稀水溶液的水解反应为一不可逆反应：



动力学研究获得如下速率方程：

$$r_A = 5 \times 10^7 \exp\left(-\frac{5830}{T}\right) c_A \quad \text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{min})$$

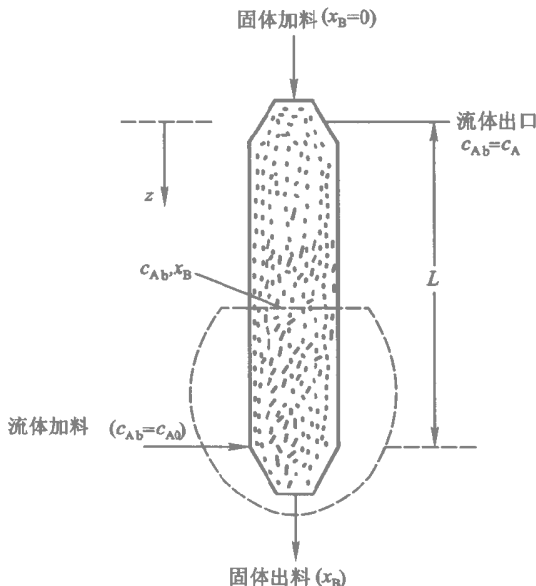
浓度为 $2.16 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{cm}^3$ 的醋酸酐溶液在间歇反应器中进行水解反应，计算：

- (1) 在 15°C 下等温操作醋酸酐的转化率达 70% 所需的时间；
- (2) 反应器绝热操作，初始温度为 15°C 转化率达 70% 所需的时间。

反应热 $(-\Delta H) = 209 \text{ kJ}/\text{mol}$ ，反应混合物比定压热容 $c_p = 3.76 \text{ J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ ，密度 $\rho = 1.058 \text{ g}/\text{cm}^3$ 均可视为常数。

(绝热操作请编一程序在计算机上计算。)

5-3 在如下图所示的逆流移动床反应器中，用纯 H_2 将 FeS_2 还原成 FeS ：





反应器直径为 1 m 高度为 10 m 在 0.1 MPa 压力及 490 ℃ 温度下等温操作。H₂ 气进料流量为 2.6 m³/s，固体颗粒直径为 0.01 m 进料速率为 0.5 kg/s。

H₂ 气在 FeS 产物层中的扩散系数 $D = 3.6 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ，反应速率常数 k 可用下式计算：

$$k = 3.8 \times 10^5 \exp\left(-\frac{15\,000}{T}\right) \text{ m/s}$$

床层空隙率 $\epsilon = 0.5$ ，固体颗粒密度在反应过程中的变化可忽略， $\rho_s = 5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。因气速较高，气膜扩散阻力可忽略。

计算 FeS₂ 的出口转化率。

5-4 有轴向分散的等温管式反应器的量纲为一物料衡算方程为：

$$\frac{1}{Pe_m} \frac{d^2 x_A}{d\xi^2} - \frac{dx_A}{d\xi} + r_A = 0$$

边界条件为：

$$\xi = 0 \text{ 处, } x_A - \frac{1}{Pe_m} \frac{dx_A}{d\xi} = 0$$

$$\xi = 1 \text{ 处, } \frac{dx_A}{d\xi} = 0$$

用正交配置法计算当 $Pe_m = 2, r_A = 2(1 - x_A)^2$ 时反应器出口转化率 x_A 。内配置点数为 2 内配置点位置为 $\xi_1 = 0.2113, \xi_2 = 0.7887$ 。

5-5 将一管式固定床催化反应器用于强放热反应，在初步设计中必须考虑热点温度过高的可能性。在最初的设计计算中已确定下列参数：

$$\text{量纲为一绝热温升 } \beta = \frac{\Delta T_{ad}}{T_0} = \frac{600}{400} = 1.5$$

$$\text{量纲为一活化能 } \epsilon = \frac{E}{RT_0} = \frac{133\,760}{8.31 \times 400} = 40$$

$$\text{反应速率数群或反应单元数 } \frac{kC_{A0} V_R}{q_{nA0}} = 3$$

$$\text{传热单元数 } \frac{UA}{q_V \rho C_p} = 22.5$$

式中 q_{nA0} 为反应物 A 的摩尔进料流量，mol/h； q_V 为反应器进料体积流

量 m^3/h 。

(1) 对于初步设计给出的上述参数，是否会发生热点温度过高的情况？

(2) 防止热点温度过高的一种方法是对反应器进料进行稀释，设安全的稀释比应比防止出现过热点温度所需的稀释比大 10% 计算所需的稀释比。

(3) 说明影响灵敏度分析的两个参数 S 和 $\frac{N}{S}$ 将因如下设计选择而如何变化：

- 1) 进口温度 T_0 降低 10°C ；
- 2 管径减小 20%；
- 3) 反应管长度增加 20%；
- 4) 改变催化剂使活化能降低 20%。

(4) 按照 (2) 项的设计，反应器在长期运转后预期会发生以下变化：催化剂活性将降低 30% 传热系数将降低 20%。催化剂活性的降低可通过提高反应温度来进行补偿，请预测此时反应器是否会发生热点温度过高的问题。

5-6 体积分数为 3% C_2H_2 和 97% 水蒸气、温度为 100°C 的混合气以 $1000 \text{ m}^3/\text{h}$ 的流量，先进入预热器中预热，然后进入装填 $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂 1 m^3 的绝热反应器，在常压下反应生成丙酮、氢及二氧化碳。反应后的气体进入预热器以预热原料气。预热器的传热面积为 40 m^2 ，总传热系数为 $62.7 \text{ kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$ ，该反应对乙炔为一级反应，反应速率常数为：

$$k = 7.06 \times 10^7 e^{-\frac{7398}{T}} \text{ h}^{-1}$$

反应热 $(-\Delta H) = 178 \text{ kJ/mol}$ ，反应气体的平均摩尔热容 $C_p = 36.4 \text{ J}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$ 。试求反应器出口乙炔的转化率。注意是否存在多解。

5-7 对可逆反应 $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ ，由热力学计算得到不同温度下的平衡转化率如下：

$t/^\circ\text{C}$	20	35	50	65	80	95
x_{Ae}	0.98	0.95	0.90	0.80	0.67	0.38

现欲在一段间换热的多段绝热固定床反应器中实施该反应。反应器进料浓度 $c_{\text{A0}} = 10 \text{ mol/L}$ 反应物流比热容 $c_p = 4 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$ 。为保证催化剂有足够的活性，各段反应器的进口温度不得低于 20°C 问为达到 80% 的转化率，至少需几段反应器。

5-8 气体反应物以表观气速 $u_0 = 0.3 \text{ m/s}$ 通过一直径为 2 m 的流化床, 催化剂装量为 7000 kg , 颗粒密度 $\rho_s = 2000 \text{ kg/m}^3$ 。已知临界流化速度 $u_{mf} = 0.03 \text{ m/s}$, 临界空隙率 $\epsilon_{mf} = 0.5$, 反应为一级反应, $-r_A = kC_A$, $k = 0.8 \text{ s}^{-1}$ 。

- (1) 计算气相反应物转化率;
- (2) 如果反应在固定床反应器中进行, 固定床空隙率同上述临界空隙率, 流型可视为活塞流, 计算其转化率。

其他数据: $c_{A0} = 100 \text{ mol/m}^3$ 分子扩散系数 $D = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, 气泡尾迹体积与气泡体积之比 $\alpha = 0.33$ 床层内气泡尺寸 $d_b = 0.08 \text{ m}$ 。

第六章 气液相反应和反应器分析

气液相反应过程通常为气相反应物溶解于液相后，再与液相中的反应物进行反应的一种非均相反应过程。但也可能是反应物均存在于气相中，它们溶解于含有催化剂的溶液后再进行反应。本章仅限于介绍前一种情况。

气液相反应主要用于：① 直接制取产品，例如环己烷氧化制己二酸，乙醛氧化制乙酸，气态二氧化碳和氨水反应制碳酸氢铵等；② 脱除气相中某一种或几种组分，例如用热钾碱或乙醇胺溶液脱除合成气中的二氧化碳，用铜氨溶液脱除合成气中的一氧化碳等，这类过程通常又称为化学吸收。

第一节 气液相反应动力学

气液反应过程的理论基础是由日本学者八田四郎次在双膜理论的基础上于 1928~1932 年完成的^[1,2]。虽然后来又出现了表面更新理论^[3]、溶质渗透理论^[4]等描述气液反应过程的模型。然而，无论哪一种模型都未能说明气液反应过程的全部问题。此外，对实际过程用不同模型处理的结果相差并不大。因此，下面仍以人们熟悉的双膜模型来处理气液反应过程。

一、气液反应过程的基本方程

当气相反应物 A 与不挥发的液相反应物 B 进行反应时，根据双膜理论，其反应过程如图 6.1 所示。分压为 p_A 的反应物 A 从气相主体传递到气液界面，在界面上 A 的气相分压为 p_{Ai} ，液相浓度为 c_{Ai} ，两者处于相平衡状态。反应物 A 从气液界面传入液相，在液相内浓度为 c_A 的 A 与浓度为 c_B 的 B 进行反应。可见，和气固相催化反应过程相似，气液相反应过程中也存在反应相外部（气相）的质量传递和反应相内部（液相）的传质和反应同时进行的过程。两者的差别在于，其一是气固相催化反应中，催化剂内部反应物的传递方向总是由相界面到颗粒内部，而在气液相反

应中，气相组分 A 由气液界面向液相主体传递，液相组分 B 的传递方向则与此相反；其二是气固相催化反应中，反应物浓度梯度存在于整个催化剂内部，而气液相反应中，当用双膜理论处理时，组分 A 和 B 的浓度梯度可视作仅存在于液膜内，在液相主体中浓度梯度为零，如图 6.1 虚线所示。

设所进行的反应为：



为了确定液相中组分 A 与 B 的浓度分布，可在液相内离相界面为 z 处，取一厚度为 dz 的微元体，当过

程达到定常态时，扩散进入该微元体的组分 A 的量与由该微元体扩散出去的组分 A 的量之差，应等于微元体中反应掉的组分 A 的量，由此可得：

$$-D_A \frac{dc_A}{dz} - \left[-D_A \left(\frac{dc_A}{dz} + \frac{d^2c_A}{dz^2} dz \right) \right] = (-r_A) dz \quad (6.1)$$

式中 D_A 为组分 A 在液相中的扩散系数，设其为常数，且组分 A 和 B 的反应级数均为一级，上式可化简为：

$$D_A \frac{d^2c_A}{dz^2} = (-r_A) = kc_A c_B \quad (6.2)$$

同理，对该微元体作组分 B 的物料衡算可得：

$$D_B \frac{d^2c_B}{dz^2} = b(-r_A) = bkc_A c_B \quad (6.3)$$

D_B 为组分 B 在液相中的扩散系数，亦为常数。求解方程式 (6.2) 和 (6.3) 的边值条件为：

$$z = 0 \quad c_A = c_{Ai}$$

$$\frac{dc_B}{dz} = 0 \quad (\text{此边值条件系基于组分 B 不挥发的假定})$$

$$z = \delta_l \quad c_B = c_{Bi} \quad (6.4)$$

$$-aD_A \frac{dc_A}{dz} = kc_A c_{Bi} (V - a\delta_l)$$

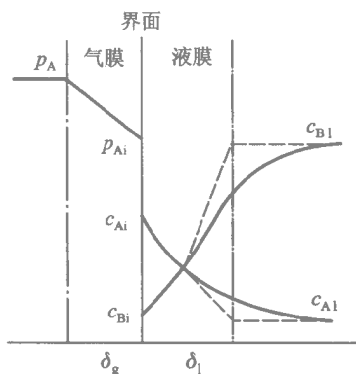


图 6.1 双膜理论示意图

最后一个边值条件表明穿过液膜进入液相主体的组分 A 将在主体中和组分 B 反应, 即穿过液膜的扩散量等于主体中的反应量。式中, c_{Bi} 为液相主体中组分 B 的浓度, a 为单位设备体积液相所具有的相界面积, V 为单位设备体积的总液相体积, δ_l 为液膜厚度。

令 $f_A = \frac{c_A}{c_{Ai}}$, $f_B = \frac{c_B}{c_{Bi}}$, $y = \frac{z}{\delta_l}$, 使上述微分方程和边值条件量纲为一, 有:

$$\frac{d^2 f_A}{dy^2} = \phi_1^2 \frac{kc_{Bi}}{D_A} f_A f_B \quad (6.5)$$

$$\frac{d^2 f_B}{dy^2} = b\phi_1^2 \frac{kc_{Ai}}{D_B} f_A f_B \quad (6.6)$$

$$\begin{aligned} y=0 \quad f_A &= 1 \\ \frac{df_B}{dy} &= 0 \\ f_B &= 1 \end{aligned} \quad (6.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{df_A}{dy} \bigg|_{y=1} &= -\frac{a}{D_A} f_A (V - a\delta_l) \\ \frac{\delta_l^2 kc_{Bi}}{D_A} \cdot \frac{f_A}{\phi_1^2} \bigg|_{y=1} &= Ha^2 (\alpha' - 1) f_A \end{aligned}$$

式中,

$$Ha = \delta_l \sqrt{\frac{kc_{Bi}}{D_A}} \quad (6.8)$$

称为八田 (Hatta) 数;

$$\frac{V}{a\delta_l} \quad (6.9)$$

为单位反应器体积中液相总体积和液膜体积之比。

因无化学反应时的传质系数 $k_{10} = \frac{D_A}{\delta_l}$, 所以式(6.8)又可表示为:

$$Ha = \frac{\sqrt{kc_{Bi}D_A}}{k_{10}} \quad (6.10)$$

Hatta 数的物理意义和气固相催化反应中的 Thiele 模数相似:

$$Ha^2 = \frac{\delta_l^2 kc_{Bi}}{D_A} = \frac{kc_{Ai}c_{Bi}\delta_l}{k_{10}c_{Ai}}$$

$$= \frac{\text{液膜中可能最大反应速率}}{\text{透过液膜的可能最大物理传质速率}} \quad (6.11)$$

Hatta 数也可利用特征反应时间 t_r 和扩散时间 t_D 的概念表示如下：

$$Ha^2 = \frac{k c_{Ai} c_{BI} \delta_l}{k_{l0} c_{Ai}} = \frac{\delta_l / k_{l0}}{1 / (k c_{BI})} = \frac{t_D}{t_r} \quad (6.12)$$

与气固相催化反应中的 Thiele 模数相似, Hatta 数可作为气液相反应中反应快慢程度的判据: $Ha > 3$, 属于反应在液膜内进行的飞速反应或快速反应; $Ha < 0.02$, 属于反应主要在液相主体中进行的慢反应; $0.02 < Ha < 3$ 则为液膜和液相主体中的反应都不能忽略的中速反应。对应于不同 Ha 数值的若干典型的液相浓度分布, 如图 6.2 所示。下面分别讨论。

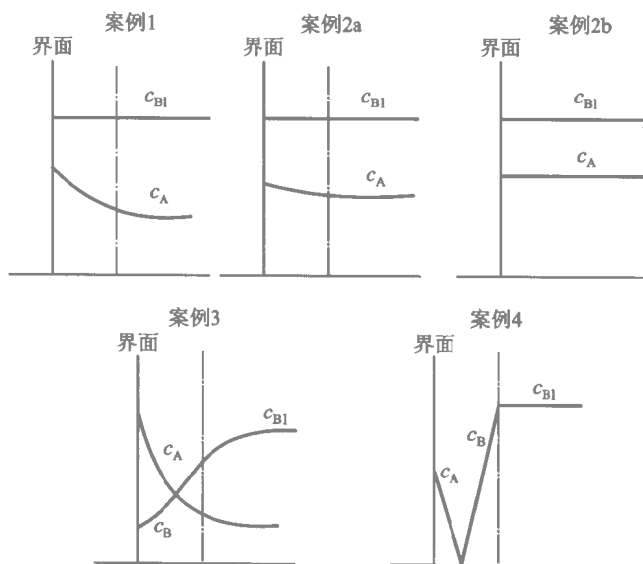


图 6.2 气液反应过程中组分的浓度分布

二、拟一级不可逆反应

若液相组分 B 大量过剩, 液相中组分 B 的浓度可视为常数, 此时组分 A 的消耗可按一级反应处理, 使量纲为一的基本方程和边值条件可简化为:

$$\frac{d^2 f_A}{dy^2} = Ha^2 f_A \quad (6.13)$$

$$y=0 \text{ 处 } , f_A = 1 \quad (6.14)$$

$$y=1 \text{ 处 } , -\frac{df_A}{dy} = Ha^2 (\alpha - 1) f_A \quad (6.15)$$

方程 (6.13) 的通解为：

$$f_A = C_1 e^{yHa} + C_2 e^{-yHa} \quad (6.16)$$

由边值条件式 (6.14) 可得 $C_1 = 1 - C_2$ ，再利用边界条件式 (6.15) 得到：

$$C_2 = \frac{[Ha(\alpha - 1) + 1]e^{Ha}}{(e^{Ha} + e^{-Ha}) + Ha(\alpha - 1)(e^{Ha} - e^{-Ha})}$$

因为 $\sinh Ha = \frac{e^{Ha} - e^{-Ha}}{2}$ 和 $\cosh Ha = \frac{e^{Ha} + e^{-Ha}}{2}$ 经过不太复杂的运算可得到：

$$f_A = \frac{\cosh[Ha(1-y)] + Ha(\alpha - 1)\sinh[Ha(1-y)]}{\cosh Ha + Ha(\alpha - 1)\sinh Ha} \quad (6.17)$$

可见 组分 A 在液膜内的浓度分布是 Ha 和 α 两个参数的函数。

利用式 (6.17) 可以计算伴有化学反应时通过液膜的传质通量：

$$\begin{aligned} J_A &= -D_A \left(\frac{dc_A}{dz} \right)_{z=0} = -\frac{D_A c_{Ai}}{\delta_l} \left(\frac{df}{dy} \right)_{y=0} \\ &= \frac{D_A c_{Ai}}{\delta_l} \cdot \frac{Ha [Ha(\alpha - 1) + \tanh Ha]}{(\alpha - 1)Ha \tanh Ha + 1} \\ &= k_l c_{Ai} \end{aligned} \quad (6.18)$$

式中 k_l 为伴有化学反应时的液相传质系数，它和无化学反应时的液相传质系数 k_{l0} 之比称为增强因子 E ，于是有：

$$E = \frac{k_l}{k_{l0}} = \frac{Ha [Ha(\alpha - 1) + \tanh Ha]}{(\alpha - 1)Ha \tanh Ha + 1} \quad (6.19)$$

可见化学对过程的加速作用的实质表现在由于反应存在改变了液膜内反应物的浓度梯度。 E 也就是有反应和无反应时浓度梯度之比。

当通过液膜的传质阻力可忽略时，通过界面的传质通量可用液相主体均相反应速率计算：

$$R_A = k c_{Ai} c_{Bi} \frac{V}{a} \quad (6.20)$$

J_A 与 R_A 之比称为液相有效利用率 η ，故有：

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{J_A}{R_A} = \frac{D_A H_a}{\delta_l k_{c_{Bl}} \frac{V}{a}} \cdot \frac{H_a(\alpha - 1) + \tanh H_a}{H_a(\alpha - 1) \tanh H_a + 1} \\ &= \frac{H_a(\alpha - 1) + \tanh H_a}{\alpha H_a [(\alpha - 1) \tanh H_a + 1]} \quad (6.21)\end{aligned}$$

η 为气液反应过程中液相利用程度的量度, 其物理意义和气固相催化反应过程中的内部效率因子相当。当 $J_A = R_A$ 时, $\eta = 1$ 反应在整个液相中进行, 表示相对于传质十分缓慢的反应; 而在严重的扩散限制下, $J_A \ll R_A$, $\eta \ll 1$, 液相利用率很低, 反应限于液膜内, 表示相对于传质, 反应十分快速。

式(6.19)和式(6.21)指出增强因子 E 和液相利用率 η 均取决于 Hatta 数 Ha 和液相总体积与液膜体积之比 α 。下面分析几种极限情况。

(1) 反应速率常数和液相主体中组分 B 的浓度的乘积 $k_{c_{Bl}}$ 很大, 即 Ha 很大时, $\tanh Ha \approx 1$ 由式(6.19)得:

$$E = Ha \quad (6.22)$$

由式(6.21)得:

$$\eta = \frac{1}{\alpha Ha} \quad (6.23)$$

通常 α 远大于 1 (因液相总体积远大于液膜体积), 此时 Ha 也很大, 所以 η 肯定是个很小的数值。这说明液相利用率很低, 化学反应限于液膜内。图 6.2 中案例 1 即为这种情况, 此时应采用比表面积大的气液反应器。

(2) $k_{c_{Bl}}$ 很小, 即 Ha 很小, 此时 $\tanh Ha \approx Ha$, 由式(6.19)和式(6.21)得:

$$E = \frac{\alpha Ha^2}{\alpha Ha^2 - Ha^2 + 1} \quad (6.24)$$

和

$$\eta = \frac{1}{\alpha Ha^2 - Ha^2 + 1} \quad (6.25)$$

可见此时 E 和 η 均与 Ha 和 α 都有关。根据 Ha 和 α 的定义, 有:

$$\alpha Ha^2 = \frac{k_{c_{Bl}} V}{k_{10} a} = \frac{\text{最大可能主体化学反应速率}}{\text{最大可能物理传质速率}} \quad (6.26)$$

由上式可见, 即使 Ha 很小, αHa^2 仍有两种可能: ① k_{10} 比 $\frac{k_{c_{Bl}} V}{a}$ 小得多,

即 $\alpha Ha^2 \gg 1$; ② k_{10} 比 $\frac{kc_{B10}V}{a}$ 大得多 即 $\alpha Ha^2 \ll 1$ 。下面分别介绍:

1) Ha 很小, αHa^2 大, 这时有:

$$E = \frac{\alpha Ha^2}{\alpha Ha^2 - Ha^2 + 1} \approx 1 \quad (6.27)$$

即 $k_1 \approx k_{10}$ 而

$$\eta = \frac{1}{\alpha Ha^2 - Ha^2 + 1} \approx \frac{1}{\alpha Ha^2} \quad (6.28)$$

说明过程由物理传质速率决定, 化学反应仅发生在液相主体的某一区域内。例如, 当 $Ha = 0.1$, $\alpha = 1000$ 时有:

$$E = \frac{k_1}{k_{10}} = \frac{1000 \times 0.1^2}{1000 \times 0.1^2 - 0.1^2 + 1} \approx 1$$

$$\eta = \frac{1}{1000 \times 0.1^2 - 0.1^2 + 1} \approx 0.09$$

对这种情况, 液相中组分浓度分布如图 6.2 中案例 2a 所示。

2) Ha 很小, αHa^2 也很小, 这时有:

$$E = \alpha Ha^2 \quad (6.29)$$

即 $k_1 < k_{10}$ 而

$$\eta \approx 1 \quad (6.30)$$

这时, 反应将在整个液相中进行, 过程速率由均相反应速率决定。例如, 当 $Ha = 0.01$, $\alpha = 100$ 时, 有

$$E = \frac{k_1}{k_{10}} = \frac{100 \times 0.01^2}{100 \times 0.01^2 - 0.01^2 + 1} \approx 0.01$$

$$\eta = \frac{1}{100 \times 0.01^2 - 0.01^2 + 1} \approx 1$$

对这种情况, 液相中组分浓度分布如图 6.2 中案例 2b 所示。

三、不可逆飞速反应

前面的讨论系以反应物 B 的浓度在液膜和液相主体中是均匀的为前提。但当反应速率非常大时, 不仅反应物 A 在液膜内被完全耗尽, 反应物 B 的浓度在液膜内也将逐渐下降, 如图 6.2 中案例 3 所示。这时基本方程式 (6.2) 和 (6.3) 均为非线性, 不能求得解析解。只有当反应是飞速反应, 即反应仅仅发生在液膜内的某一平面上时, 才可获简化处理。

对飞速反应，液相内组分 A 与 B 不可能共存。在液膜内存在一反应面，当自气液界面向液相主体扩散的组分 A 和自液相主体向气液界面扩散的组分 B 在反应面上相遇时即相互反应而耗尽，该反应面上组分 A 和 B 的浓度均为零，如图 6.2 中案例 4 所示。

对反应



在定常态下，组分 A、B 在气液两相中的浓度分布如图 6.3 所示，组分 A 从气相主体扩散到气液界面的量和从气液界面扩散到反应面的量应相等，且和组分 B 从液相主体扩散到反应面的量符合化学计量关系：

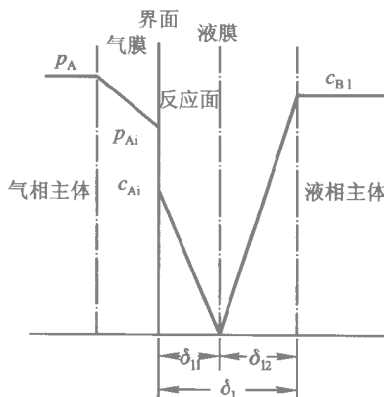


图 6.3 不可逆飞速反应的浓度分布

$$J_A = \frac{D_A c_{Ai}}{\delta_{l1}} = \frac{D_B c_{Bi}}{b \delta_{l2}} = k_g (p_A - p_{Ai}) \quad (6.31)$$

利用

$$\frac{D_A}{\delta_{l1}} = \frac{\delta_1}{\delta_{l1}} \frac{D_A}{\delta_1} = \frac{k_{10}}{W} \quad \left(W = \frac{\delta_{l1}}{\delta_1} \right)$$

和

$$\frac{D_B}{\delta_{l2}} = \frac{\delta_1}{\delta_{l2}} \frac{\gamma D_A}{\delta_1} = \frac{\gamma k_{10}}{1 - W} \quad \gamma = \frac{D_B}{D_A}$$

以及亨利定律

$$p_{Ai} = H c_{Ai}$$

式(6.31)可改写为：

$$\begin{aligned} J_A &= k_g (p_A - p_{Ai}) \\ &= \frac{k_{10} p_{Ai}}{W H} \\ &= \frac{\gamma k_{10} c_{Bi}}{b(1 - W)} \end{aligned} \quad (6.32)$$

由上式中后二式解得：

$$\frac{1}{W} = 1 + \frac{\gamma c_{Bl} H}{b p_{Ai}}$$

将 $\frac{1}{W}$ 再代回式 (6.32) 并求得：

$$p_{Ai} = \frac{k_g p_A - \frac{k_{l0}}{b} \gamma c_{Bl}}{k_g + \frac{k_{l0}}{H}} \quad (6.33)$$

将 p_{Ai} 代入式 (6.32) 得到：

$$J_A = \frac{p_A}{\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_{l0}}} \left(1 + \frac{\gamma c_{Bl} H}{b p_A} \right) \quad (6.34)$$

上式即为同时考虑气膜阻力和液膜阻力时，飞速反应的速率计算式。若仅考虑液膜阻力，则有：

$$J_A = k_{l0} \left(1 + \frac{\gamma c_{Bl} H}{b p_{Ai}} \right) \frac{p_{Ai}}{H} = k_l c_{Ai} \quad (6.35)$$

于是可得飞速反应的增强因子：

$$E_\infty = \frac{k_l}{k_{l0}} = 1 + \frac{D_B c_{Bl}}{b D_A c_{Ai}} \quad (6.36)$$

由上式可知， E_∞ 与反应速率常数无关。由于是飞速反应，因此 E_∞ 不再随 Ha 的增大而增大，只有提高 c_{Bl} 才能使 E_∞ 增大。其原因是 c_{Bl} 的提高促使反应面向气液界面推移，组分 A 在液膜中的扩散距离缩短。极限状况是反应面与气液界面重合，组分 A 扩散到气液界面即被耗尽，这时过程阻力集中在气膜，传质通量为：

$$J_A = k_g p_A \quad (6.37)$$

这时液相反应物 B 的浓度达到一临界值 c_{Bc} 从液相主体扩散至相界面的 B 的量和从气相主体扩散到相界面的 A 的量符合化学计量关系：

$$\frac{D_B}{\delta_l} c_{Bc} = b J_A = b k_g p_A \quad (6.38)$$

于是得到：

$$c_{Bc} = \frac{b k_g p_A \delta_l}{D_B} = \frac{b k_g p_A D_A}{k_{l0} D_B} \quad (6.39)$$

若 $c_{Bl} \geq c_{Bc}$ 过程为气膜控制 若 $c_{Bl} < c_{Bc}$, 则需同时考虑气膜和液膜阻力。

四、二级不可逆反应

对于拟一级反应和飞速反应之间的快反应, 液相浓度分布如图 6.2 的案例 3 所示。这时组分 A 和 B 之间的反应为二级不可逆反应, 基本方程式 (6.2) 和式 (6.3) 为非线性方程, 不能求得解析解。Van Krevelen^[5] 在假设组分 A 在液膜内全部耗尽, 即 $c_{Ai} = 0$ 的条件下, 求得了上述方程的近似解:

$$J_A = Ek_{10}c_{Ai} \quad (6.40)$$

而

$$E = \sqrt{\frac{Ha^2(E_\infty - E)}{E_\infty - 1}} \cdot \frac{1}{\tanh\left(Ha^2 \sqrt{\frac{E_\infty - E}{E_\infty - 1}}\right)} \quad (6.41)$$

式中, E_∞ 为飞速反应时的增强因子, 可由式 (6.36) 计算。上述假设的物理实质是, 随着反应速率增大, 液相主体中 A 的浓度会逐渐降低, 直到反应速率提高到一定程度, 液相主体中 A 的浓度为零, 反应区开始龟缩在液膜内。若反应速率进一步提高, 反应区变薄, 最后成为一个面, 如图 6.2 中案例 4 所示。

式 (6.41) 为 E 的隐函数, 不能获得 E 的显式表示, 可以将 E_∞ 视作一个参数 将式 (6.41) 标绘于图 6.4 中。除二级不可逆反应外, 图 6.4 中还标绘了拟一级反应 ($aHa^2 > 1$) 和飞速反应中 E 和 Ha 的关系。

由图 6.4 可见:

(1) 当 $Ha > 10E_\infty$ 时, 即 $\sqrt{kc_{Bl}D_A} > 10k_{10}\left(1 + \frac{D_Bc_{Bl}}{bD_Ac_{Ai}}\right)$, 这相当于反应速率常数 k 很大或传质系数 k_{10} 很小的情况, 可按飞速反应处理, 为图中的 A 区 其特征为 E 已趋近一极限, 不随 Ha 的增加而增大。

(2) 当 $0.5E_\infty > Ha > 3$ 时 所有曲线几乎都与 45° 线重合 为图中的 B 区 这时 $E = Ha$ 。这说明 $Ha < 0.5E_\infty$ 是采用拟一级反应处理的必要条件。图中的 C 区表示 $Ha < 3$ 但 $aHa^2 > 1$ 的情形, 这时 $E \approx 1$ 。而 $aHa^2 < 1$ 的情况, 因可作为均相反应处理, 没有标绘在图中。当 $aHa^2 < 1$ 时, 反应十分缓慢, 这时 E 可以小于 1。但这并不意味着化学反应反而会降低物理吸收的速率, 因为式 (6.19) 定义的 E 是以系统的可能最大推动

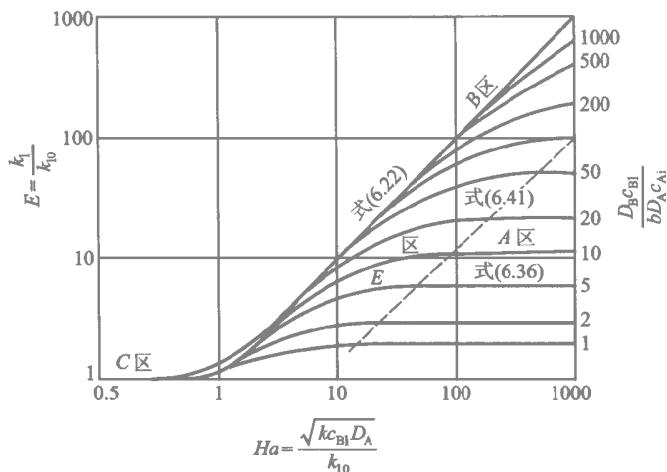
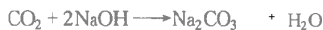


图 6.4 增强因子与 Hatta 数的关系

力时的物理传质为基准的。

(3) 在上述两种情况之间, 即 $0.5E_\infty < Ha < 10E_\infty$ 需按二级不可逆反应处理 这时 E 为 E_∞ 和 Ha 的函数, 相当于图中的 E 区。

例 6-1 在填料塔中, CO_2 于高压下被 NaOH 溶液所吸收, 其反应为:



$$(-r_A) = kc_A c_B$$

试计算塔内 $p_A = 10^5 \text{ Pa}$, $c_{B1} = 500 \text{ mol/m}^3$ 处的吸收速率。

有关数据:

$$k_g = 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$$

$$k_{10} = 10^{-4} \text{ m/s}$$

$$a = 100 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$k = 10 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

$$H = 25\,000 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$$

$$D_A = 1.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_B = 3.06 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

解: 组分 B 的临界浓度为:

$$\begin{aligned} c_{Bc} &= \frac{bk_g p_A D_A}{k_{10} D_B} = \frac{2 \times 10^{-4} \times 10^5 \times 1.8 \times 10^{-9}}{10^{-4} \times 3.06 \times 10^{-9}} \\ &= 1.178 \times 10^5 \text{ mol/m}^3 \\ &> 500 \text{ mol/m}^3 \end{aligned}$$

设气膜阻力可忽略, $p_{Ai} = p_A$, 则假设反应为飞速反应时的增强因子为:

$$E_{\infty} = 1 + \frac{D_B c_{Bl}}{b D_A \frac{p_A}{H}} = 1 + \frac{3.06 \times 10^{-9} \times 500}{2 \times 1.8 \times 10^{-9} \times \frac{10^5}{2.5 \times 10^4}} = 107.25$$

计算 Hatta 数:

$$Ha = \frac{\sqrt{k c_{Bl} D_A}}{k_{10}} = \frac{\sqrt{10 \times 500 \times 1.8 \times 10^{-9}}}{10^{-4}} = 30$$

由于 $3 < Ha < 0.5 E_{\infty}$, 因而该反应体系可按拟一级快反应处理, 则:

$$E \cdot Ha = 30$$

校核气膜阻力和液膜阻力:

$$\text{气膜阻力: } \frac{1}{k_g a} = \frac{1}{10^{-4} \times 100} = 100 \text{ s} \cdot \text{Pa/mol}$$

$$\text{液膜阻力: } \frac{H}{E k_{10} a} = \frac{2.5 \times 10^4}{30 \times 10^{-4} \times 100} = 83333 \text{ s} \cdot \text{Pa/mol}$$

所以气膜阻力可忽略的假设正确。吸收速率为:

$$N_A = E k_{10} c_{Ai} a = 30 \times 10^{-4} \times \frac{10^5}{2.5 \times 10^4} \times 100 = 1.2 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$$

需要说明的是: 上面的介绍集中在化学反应对液相传质的增强, 如果即使没有化学反应过程的速率控制步骤也是气相传质, 那么增大液相传质速率对增加吸收速率就不会有什么帮助, 但是, 如果无化学反应时过大的平衡背压阻止了气相反应物的溶解, 那么气相反应物被反应消耗会增大传质推动力和气相组分在液相中的溶解量。

第二节 气液相反应器的分类和选型

为适应不同气液反应过程的反应和传递特征, 工业上完成气液反应的设备有多种不同的类型和结构。按气液接触的方式, 这些反应器可分为三大类:

(1) 液膜型: 如填料塔、湿壁塔, 在这类反应器里, 液体呈膜状, 气液两相均为连续相;

(2) 气泡型: 如鼓泡塔、板式塔、通气搅拌釜, 在这类反应器里, 液体为连续相, 气体以气泡形式分散在液体中;

(3) 液滴型: 如喷洒塔、喷射反应器、文丘里反应器, 在这类反应器里, 气体为连续相, 液体以液滴形式分散在气体中。

下面分析几种应用较广的气液反应器的结构和特点。

一、填料塔

填料塔的结构如图 6.5 所示,由塔体、填料、填料的压板和支承板以及液体分布器等组成。填料堆放于支承板上,有些填料可以任意堆放,有些填料则必须规整排列。填料塔可以逆流操作或并流操作。逆流操作时,气体自塔底进入,在填料间隙中向上流动;液体自塔顶加入,通过液体分布器均匀喷洒于整个塔截面上,液体分布器的性能对塔的操作有很大影响。液体在填料表面形成液膜,液膜向下流动时传质表面被不断更新。液体沿乱堆填料向下流动时,沿塔壁流动的液体逐渐增多,称为壁流现象。当填料层较高时,宜隔一定距离重新设置液体再分布器,使液体重新均匀分布,改善气液接触。规整排列的填料,一般可不设液体再分布器,但对液体在塔顶的初始分布的均匀性要求更高。有的填料塔在塔顶设置除沫器,以除去气流中的雾沫。

填料塔结构简单,适用于腐蚀性的液体;气液相流量的允许变化范围较大,特别适用于低气速、高液速的场合;填料塔中气、液相流型均接近活塞流,因此可用于要求高转化率的反应;填料塔的单位体积相界面大而持液量小,适用于过程阻力主要在相间传递的气液反应过程。工业上采用填料塔的典型过程有用乙醇胺、碳酸钾、氢氧化钠等碱性溶液吸收 CO_2 、 H_2S 等酸性气体,以及硫酸吸收氨制造硫酸铵,水吸收 HCl 制造盐酸等。

填料塔的主要缺点是:① 液相停留时间短,对慢反应不合适;② 为保证填料润湿,不能用于液体流量太低的场合;③ 填料易为固体颗粒堵塞,在气相或液相中含有悬浮杂质或会生成固体产物时不宜使用;④ 传

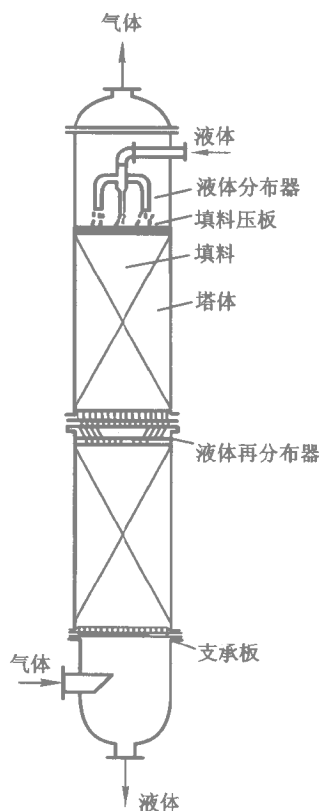


图 6.5 填料塔

热性能差，不宜用于反应热效应大的场合。

二、喷洒塔

喷洒塔(图 6.6)是结构最简单的气液反应设备，液体在塔顶部经喷雾器分散成液滴，和自下而上的气流接触。喷洒塔中虽然单位液相体积的相界面面积很大，但持液量和单位反应器体积的相界面面积均很小，而且液滴喷洒形成后，很少有机会发生凝并和分裂，传质效果较差。喷洒塔的突出优点是空体积大，处理含固体杂质或会生成固体产物的气液反应过程时无堵塞之虞。例如在用硫酸和磷矿石制造磷肥时，产生的 HF 和 SiF_4 气体中往往会挟带大量磷矿粉，工业上常用喷洒塔来吸收这种气体。另外，喷洒塔有时还可将反应器和干燥器的功能结合起来，例如用氢氧化钠水溶液制造纯碱时，氢氧化钠水溶液通过喷嘴分散成雾状和含 CO_2 的热烟道气接触进行反应，烟道气的显热和反应放出的热量使水分蒸发，可由该装置直接得到固体产品。

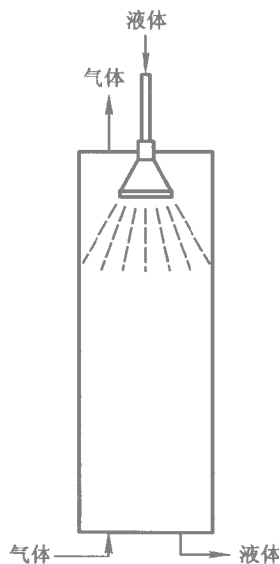


图 6.6 喷洒塔

三、板式塔

板式塔由通常为圆筒形的塔体和按一定间距水平设置在塔内的若干塔板组成。用于气液相反应的主要塔板类型为筛板或泡罩板，但近年来浮阀板也开始用于气液相反应。塔板之间可以设降液管[图 6.7(a)]，也可以不设降液管[图 6.7(b)]。操作时液体在重力作用下，自上而下依次流过各层塔板，至塔底排出，气体在压力差推动下，自下而上穿过各层塔板，至塔顶排出。每块塔板上保持着一定高度的液层，气体以气泡形式分散于液层中。

板式塔中单位体积的气液相界面面积、气液传质系数和持液量均较填料塔大，但板式塔结构较复杂，气体流动阻力较大。板式塔的液体流率和停留时间均可在较大范围内变动，适用于气体流量高，液体流量低，以及需要反应时间较长的场合。前者如用氢氧化钠水溶液吸收稀光气—空气

混合物或稀 $\text{HCN} - \text{CO}_2$ 混合物；后者如用水吸收 NO 并用空气氧化生产稀硝酸。另外，板式塔中每块板上都可设置换热管以提供或移除反应热，例如在用水吸收 NO_2 生产浓硝酸时，会产生大量的热量需及时移去。

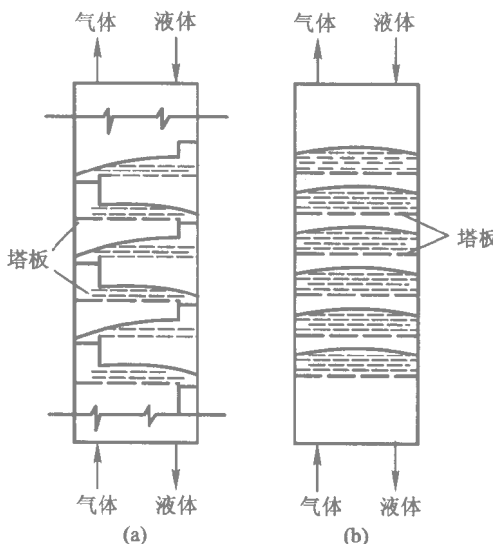


图 6.7 板式塔

四、鼓泡塔

其基本形式为空塔，塔内充满液体，气体从底部经分布板或喷嘴以气泡形式通过液层，气相中的反应物溶入液相并进行反应 [图 6.8(a)]。鼓泡塔结构简单、无运动部件，对加压反应和腐蚀性物系均可使用。鼓泡塔单位体积持液量大，但相界面积小，适用于慢反应和强放热反应体系。工业上，鼓泡塔是应用最广的气液相反应器，石油化工中的多种氧化反应（如环己烷氧化制环己酮），石蜡和芳烃的氯化反应，废水的生化处理和氨水碳化生成固体碳酸氢铵等反应过程均采用鼓泡塔。

鼓泡塔的缺点是液相返混大，在高径比较大时，气泡合并速度明显增加，相际接触面积迅速减小。为克服这些缺点，已出现多种鼓泡塔的改进形式。

为强化鼓泡塔内的传热与传质，可在塔内装一与塔体同心的导流筒，进气管对准导流筒，在筒内形成气液两相混合物，而导流筒与塔体构成的环隙基本上不含气体，这样因导流筒内外的重度差而形成循环流 [图 6.8

(b)]。为限制鼓泡塔内液相返混，可在塔内设置若干层多孔水平挡板，这样液相的流型可接近多级串联的全混釜[图 6.8(c)]。也可在鼓泡塔内填装填料以减少液相的返混和气泡的合并，填料鼓泡塔的气液相界面面积可比鼓泡塔增加 15%~80%[图 6.8(d)]。

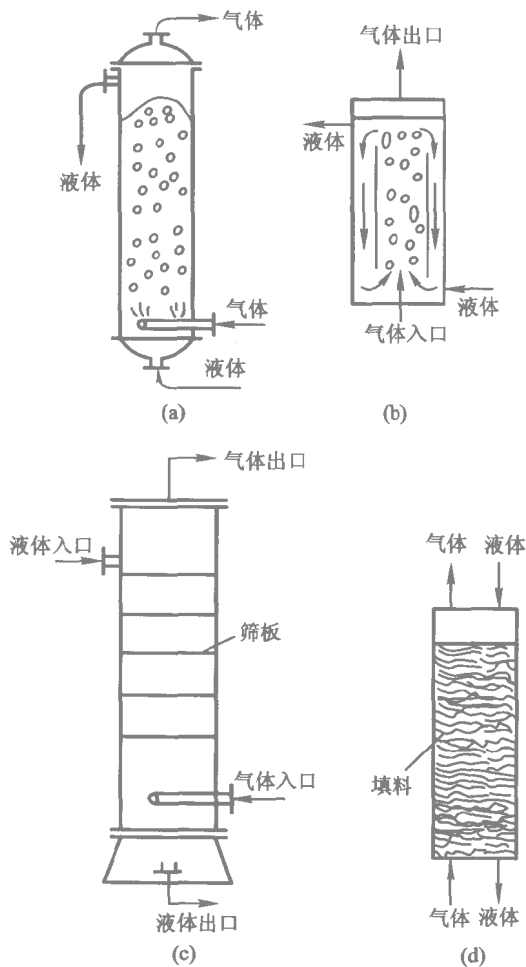


图 6.8 鼓泡塔的各种类型

五、通气搅拌釜

通气搅拌釜也称鼓泡机械搅拌釜，其结构如图 6.9 所示。生物化工中广泛使用的发酵罐就是通气搅拌釜的典型例子。它与鼓泡塔的差别在于

利用机械搅拌使气体在液相中分散成细小的气泡，因此在持液量相近的条件下，气液界面面积可较鼓泡塔增大一个数量级，适用于要求持液量和界面面积都较大的反应过程。通气搅拌釜中液体的停留时间可根据需要方便地调节，亦可采用液体间歇进料、气体连续进料的操作系统。通过设置夹套或蛇管，或利用外部循环换热器，可方便地移除或供给反应热。由于搅拌造成的湍流，其气液传质系数也比较高，数值和板式塔相当。通气搅拌釜中用的搅拌器通常为涡轮搅拌器，搅拌器的形式、数量、尺寸、安装位置和转速都可进行选择 and 调节，以适应特定反应的需要。

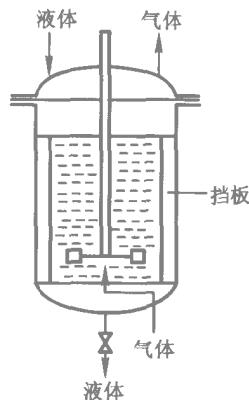


图 6.9 通气搅拌釜

通气搅拌釜的主要缺点是反应器中气、液两相均呈全混流，有时会严重降低反应器的体积效率，搅拌要消耗一定的能量，对高压反应过程，搅拌器的机械结构和密封往往是个难题。

六、气液反应器的选型

气液反应器的选型应考虑设备的生产强度（单位时间内单位体积反应器的生产能力）、能耗、设备投资和操作性能等多方面的因素，当存在副反应时，还应考虑选型对选择性的影响。但决定选型的核心问题是应使反应器的传递特性和反应动力学特性相适应^[6]。

常用气液反应器种类繁多，不如气固反应器那样，主要类型仅为固定床和流化床。不同气液反应器的特点主要反映在液相体积积分率 ϵ_l （单位反应器有效体积中的液体量）的大小，以及单位液相体积的传质界面 a 的大小。不同类型气液反应器的 ϵ_l 和 a 可以有极大的差别（见表 6.1）。一个显而易见的原则是应根据反应的特征和要求，选用适宜的反应器类型，以充分利用反应器的有效体积及消耗的能量。

Hatta 数是决定气液反应器选型的主要参数。当 $Ha > 3$ 时，反应为快速反应或飞速反应，反应在液膜内或相界面上完成，在液相主体中，组分 A 的浓度 c_{Ai} 为零。单位反应器体积的传质通量（即表观反应速率）为：

$$J_A = Ek_{10} c_{Ai} a \quad (6.42)$$

反应器的生产强度与相界面积成正比。因此，对这类反应应选用相界面积大的反应器，如填料塔、喷洒塔，当反应速率较慢，要求较长的液相停留时间时，也可选用板式塔。

表 6.1 气液反应器的主要传递性能指标^[7]

类型		单位液相体 积相界面积 $/(m^2 \cdot m^{-3})$	液相体积 分率 ϵ_l	单位反应器 体积相界面积 $a/(m^2 \cdot m^{-3})$	液相传质系 数 $/(m \cdot s^{-1})$	单位液相体 积液膜体积 $\epsilon_l/a\delta$
液 膜 型	填料塔	~1200	0.05~0.1	60~120	$0.3 \sim 2 \times 10^{-4}$	40~100
	湿壁塔	~350	~0.15	~50		10~50
气 泡 (无降液管) 型	泡罩塔	~1000	0.15	150	$1 \sim 4 \times 10^{-4}$	40~100
	筛板塔	~1000	0.12	120	$1 \sim 4 \times 10^{-4}$	40~100
	鼓泡塔	~20	0.6~0.98	~20	$1 \sim 4 \times 10^{-4}$	4000~10000
	通气搅拌釜	~200	0.5~0.9	100~180	$1 \sim 5 \times 10^{-4}$	150~500
液 滴 型	喷洒塔	~1200	~0.05		$0.5 \sim 1.5 \times 10^{-4}$	2~10
	文丘里 反应器	~1200	0.05~0.1		$5 \sim 10 \times 10^{-4}$	

注：表中的数据是水—空气体系的实测值范围，若体系的粘度、表面张力等物性和水—空气体系差别较大，使用上述数据应慎重。

当 $Ha < 0.02$ 时，反应为慢反应，主要在液相主体中进行，组分 A 的液相主体浓度 c_{Al} 接近界面浓度 c_{Ai} ，表观反应速率为：

$$J_A = kc_{Ai}c_{Bl}\epsilon_l \quad (6.43)$$

可见表观反应速率和液相分率成正比，所以应选用持液量大的反应器，鼓泡塔因结构简单，容易操作和控制而常被采用。通气搅拌釜也是一种值得考虑的类型。

对 $0.02 \leq Ha \leq 3$ 的中速反应体系，情况比较复杂，这时过程阻力既可能主要在相际传质，也可能主要在液相反应，或者两者阻力都不能忽略。此时，需借助参数 αHa^2 作进一步的判别。在第一节里曾说明参数 αHa^2 的物理意义是可能的最大主体化学反应速率与可能的最大物理传质速率之比。当 $\alpha Ha^2 \gg 1$ 时，说明过程阻力主要在相际传质，反应仅发生在液相中的某一狭小区域内，所以应选用相界面积大的设备。当 $\alpha Ha^2 \ll 1$ 时，说明过程阻力主要在液相主体反应，反应在整个液相主体中进行，所以应选用持液量大的设备。当 $\alpha Ha^2 \approx 1$ 时，说明相际传质和主体反应的阻力都不能忽略，应选用相界面积和持液量均大的设备。

还应指出，不同类型的气液反应器中，液相传质系数相差颇大，因此

可能发生这样的情况：一个反应在填料塔中属快速反应，而在板式塔或通气搅拌釜中却属中速反应；或者在板式塔中被认为是慢反应，而在填料塔中却属中速反应。另外同一类型的反应器中，相界面积等参数变化幅度也很大。这些情况都增加了选型的复杂性。

例 6-2 气体中的 A 组分和液体中的 B 组分进行反应 $A + B \longrightarrow P$ 反应为二级反应，反应速率常数为 $0.05 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$ ，B 在液相中的浓度为 $c_B = 6 \text{ mol/m}^3$ ，A 在液相中的扩散系数 $D_A = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。请推荐一合适的反应器并说明理由。

解 分别考察相界面积大、持液量小的填料塔，相界面积和持液量均较大的板式塔和相界面积小、持液量大的鼓泡塔，由表 6.1 可见 这三种反应器的液相传质系数 k_{10} 取值范围分别为：

填料塔	$0.3 \sim 2 \times 10^{-4} \text{ m/s}$
鼓泡塔、板式塔	$1 \sim 4 \times 10^{-4} \text{ m/s}$

在这两种反应器中 Ha 的取值范围分别为：

$$\text{填料塔} \quad Ha = \frac{\sqrt{kc_B D_A}}{k_{10}} = \frac{\sqrt{0.05 \times 6 \times 2 \times 10^{-9}}}{0.3 \sim 2 \times 10^{-4}} = 0.128 \sim 0.816$$

$$\text{鼓泡塔、板式塔} \quad Ha = \frac{\sqrt{kc_B D_A}}{k_{10}} = \frac{\sqrt{0.05 \times 6 \times 2 \times 10^{-9}}}{1 \sim 4 \times 10^{-4}} = 0.0613 \sim 0.245$$

可见，在这三种反应器中，此反应系统均属中速反应，所以还需借助 αHa^2 进行判断。由表 6.1 可见，这三种反应器 α 的取值范围分别为：

填料塔	40~100
板式塔	40~100
鼓泡塔	4000~10 000

所以，在这三种反应器中 αHa^2 的取值范围分别为：

填料塔	0.605~66.6
板式塔	0.15~6.0
鼓泡塔	15.0~600

可见，鼓泡塔肯定是不合适的，填料塔和板式塔均可考虑，而何者更合适，需实验测定该反应体系在这两种气液反应器中的 k_{10} 和 α 后才能决定。

第三节 气液相反应器的设计计算

第一节中讨论的气液反应动力学局限于反应器中的某一微元，即在单一气相和液相组成条件下探讨如何计算气液反应的速率。而在实际反应器中气相和液相组成均可能随位置而变，气相和液相组成分布方式不同，气液反应器的计算方法也将不同。

在理想条件下，气液反应器中气液两相的流动方式可能有以下组合：

(1) 气液两相均为活塞流，如图 6.10(a) 所示。在这种情况下，气液两相的组成均随轴向位置而变，并流操作或逆流操作的填料塔的流型均接近这种流动方式；

(2) 气相为活塞流 液相为全混流 如图 6.10(b) 所示。在这种情况下，气相组成随轴向位置而变，液相组成则在反应器中保持均一，且即为反应器出口液相组成，鼓泡塔的流型接近这种流动方式；

(3) 气液两相均为全混流，如图 6.10(c) 所示。在这种情况下，气液两相的组成在反应器中均保持均一，通气搅拌釜的流型接近这种流动方式。

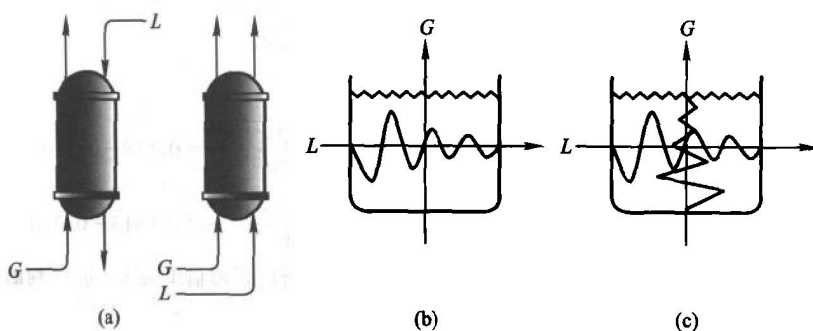
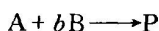


图 6.10 气液反应器气液流动模式

下面分别讨论这三类反应器的设计计算方法。

一、填料塔的设计计算

在如图 6.11 所示的逆流操作的填料塔内进行气液相反应



在塔内取一微元作物料衡算

$$q_{ng} dY_A = -bq_{vl} dc_B = (-r_A) A_c dz \quad (6.44)$$

式中 q_{ng} 为气相惰性组分的摩尔流量；

q_{vl} 为液相体积流量；

Y_A 为气相中组分 A 摩尔流量和气相惰性组分摩尔流量之比；

c_B 为液相中组分 B 物质的量浓度；

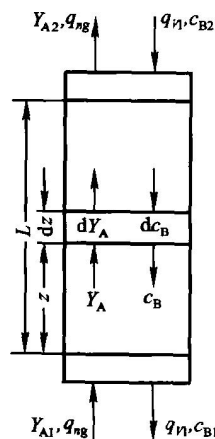


图 6.11 填料塔的物质衡算

A_c 为塔横截面积；

z 为填料层轴向距离。

积分式 (6.44) 便可求得填料层高度：

$$L = \frac{q_{ng}}{A_c} \int_{Y_{A2}}^{Y_{A1}} \frac{dY_A}{(-r_A)} \quad (6.45)$$

要计算上述积分，必须知道 $(-r_A)$ 和 Y_A 的关系。对比较复杂的情况不一定能获得解析表达式，需要通过数值积分或图解积分计算填料层的高度。但在某些简单情况中，还是有可能获得式 (6.45) 的解析表达式。由第一节知道，采用增强因子法时，气液相反应的表现速率可用下式计算：

$$(-r_A) = Ek_{10} c_{Ai} a \quad (6.46)$$

式中， a 为单位反应器体积的气液界面积，应注意 a 并非填料的几何表面积，通常需由实验测定，或利用经验公式估算。

在第一节中已导出了不同情况下增强因子 E 的计算式，例如对拟一级快反应：

$$E = Ha = \frac{\sqrt{kc_{Bl}D_A}}{k_{10}}$$

于是有：

$$(-r_A) = \sqrt{kc_{Bl}D_A} c_{Ai} a \quad (6.47)$$

c_{Bl} 和 Y_{A1} 的关系可由式 (6.44) 求得：

$$c_{Bl} = c_{Bl1} - \frac{q_{ng}b}{q_{v1}} (Y_A - Y_{A1}) \quad (6.48)$$

式中， c_{Bl1} 和 Y_{A1} 分别是塔底液相和气相浓度。

若气膜阻力可忽略，则有：

$$p_{Ai} = p_A = \frac{Y_A}{1 + Y_A} p_t \quad (6.49)$$

$$c_{Ai} = \frac{Y_A}{H(1 + Y_A)} p_t \quad (6.50)$$

式中 p_t 为气相总压，将式 (6.47)、(6.48)、(6.50) 代入式 (6.45) 得：

$$L = \frac{q_{ng}}{A_c} \int_{Y_{A2}}^{Y_{A1}} \frac{H(1 + Y_A) dY_A}{a p_t Y_A \sqrt{k D_A \left[c_{B1l} - \frac{q_{ng} b}{q_{v1}} (Y_A - Y_{A1}) \right]}} \quad (6.51)$$

令

$$m = Y_{A1} + \frac{c_{B1l} q_{v1}}{q_{ng} b}$$

$$q = \frac{H}{A_c a p_t} \sqrt{\frac{q_{ng} q_{v1}}{k D_A b}}$$

则有：

$$\begin{aligned} L &= q \int_{Y_{A2}}^{Y_{A1}} \frac{(1 + Y_A)}{Y_A \sqrt{m - Y_A}} dY_A \\ &= q (2 \sqrt{m - Y_{A2}} - \sqrt{m - Y_{A1}}) \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{m}} \ln \left[\frac{(\sqrt{m - Y_{A1}} - \sqrt{m})(\sqrt{m - Y_{A2}} + \sqrt{m})}{(\sqrt{m - Y_{A1}} + \sqrt{m})(\sqrt{m - Y_{A2}} - \sqrt{m})} \right] \end{aligned} \quad (6.52)$$

此即气膜阻力可忽略时，拟一级快反应的填料层高度计算式^[8]。

例 6-3 拟用一逆流操作的填料塔，利用反应 $A + B \longrightarrow P$ 脱除气体中的微量杂质 A。原料气中 A 摩尔分数为 0.1%。要求脱除率为 80%。已知上述反应为飞速反应。设原料气进料流量为 10^5 mol/h ，吸收液进料流量为 $12.5 \text{ m}^3/\text{h}$ ，吸收液中组分 B 的浓度为 32 mol/m^3 。设塔的操作压力 $p_t = 10^5 \text{ Pa}$ ，截面积取为 1 m^2 。请计算所需填料层的高度。

已知对所选用的填料 $k_{Ag} a = 0.32 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{Pa})$ ， $k_{Al} a = k_{Bl} a = 0.1 \text{ h}^{-1}$ 该体系的亨利常数 $H_A = 12.5 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ 。

解：塔底组分 A 分压 $p_{A1} = 100 \text{ Pa}$ ，塔顶组分 A 分压 $p_{A2} = 100(1 - 0.8) \text{ Pa} = 20 \text{ Pa}$ 。

由物料衡算可求得塔底组分 B 浓度：

$$\begin{aligned} c_{B1l} &= c_{B2l} - \frac{q_{ng}}{q_{v1} p_t} (p_{A1} - p_{A2}) \\ &= 32 - \frac{10^5}{12.5 \times 10^5} (100 - 20) = 25.6 \text{ mol/m}^3 \end{aligned}$$

利用式 (6.39) 校核塔底、塔顶液相浓度是否大于临界浓度：

$$\begin{aligned} \text{塔底 } c_{Bc1} &= \frac{k_{Ag} p_{A1}}{k_{Al}} = \frac{0.32 \times 100}{0.1} = 320 \text{ mol/m}^3 \\ \text{塔顶 } c_{Bc2} &= \frac{k_{Ag} p_{A2}}{k_{Al}} = \frac{0.32 \times 20}{0.1} = 64 \text{ mol/m}^3 \end{aligned}$$

可见塔底、塔顶液相浓度均小于临界浓度。

利用式 (6.34) 计算塔底、塔顶反应速率：

$$\begin{aligned}
 \text{塔底 } (-r_{A1}) &= J_{A1} a = \frac{p_{A1}}{\frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H_A}{k_{Al}a}} \left(1 + \frac{c_{B1} H_A}{p_{A1}} \right) \\
 &= \frac{100}{\frac{1}{0.32} + \frac{12.5}{0.1}} \left(1 + \frac{25.6 \times 12.5}{100} \right) = 3.278 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{塔顶 } (-r_{A2}) &= J_{A2} a = \frac{p_{A2}}{\frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H_A}{k_{Al}a}} \left(1 + \frac{c_{B2} H_A}{p_{A2}} \right) \\
 &= \frac{20}{\frac{1}{0.32} + \frac{12.5}{0.1}} \left(1 + \frac{32 \times 12.5}{20} \right) = 3.278 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})
 \end{aligned}$$

可见塔底、塔顶反应速率相等。为校核是否可按整个塔内反应速率相等进行计算，再计算脱除率为 40 % 处的反应速率。该处气相中组分 A 分压为：

$$p_{A3} = 100(1 - 0.4) = 60 \text{ Pa}$$

液相中组分 B 浓度为：

$$\begin{aligned}
 c_{B3} &= c_{B2} - \frac{q_{ng}}{q_{Vl} p_t} (p_{A1} - p_{A3}) \\
 &= 32 - \frac{10^5}{12.5 \times 10^5} (100 - 60) = 28.8 \text{ mol}/\text{m}^3
 \end{aligned}$$

反应速率为：

$$\begin{aligned}
 (-r_{A3}) &= J_{A3} a = \frac{p_{A3}}{\frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H_A}{k_{Al}a}} \left(1 + \frac{c_{B3} H_A}{p_{A3}} \right) \\
 &= \frac{60}{\frac{1}{0.32} + \frac{12.5}{0.1}} \left(1 + \frac{28.8 \times 12.5}{60} \right) = 3.278 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})
 \end{aligned}$$

因此可按整个塔内反应速率均为 3.278 mol/(m³·h) 计算所需填料高度：

$$L = \frac{q_{ng}(p_{A1} - p_{A2})}{A_c p_t (-r_A)} = \frac{10^5 \times (100 - 20)}{1 \times 10^5 \times 3.278} = 24.4 \text{ m}$$

二、鼓泡塔的设计计算

当高径比较大时，鼓泡塔内气相流型接近活塞流，液相流型接近全混流。所以，塔内液相浓度处处相等，且等于出口浓度。对反应 $A + bB \longrightarrow P$ 气、液相流量和进出口浓度如图 6.12 所示时，可由全塔物料衡算确定液相出口浓度：

$$c_{B1} = c_{B0} - \frac{q_{ng} b}{q_{Vl}} (Y_{A1} - Y_{A2})$$

对鼓泡塔内一微元段进行物料衡算可得：

$$q_{ng} dY_A = (-r_A) A_c dz$$

对上式积分可求得达到要求反应程度所需的塔高：

$$L = \frac{q_{ng}}{A_c} \int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}} \frac{dY_A}{(-r_A)}$$

以上两式在形式上和填料塔设计计算中的式(6.44)和(6.45)并无二致。但在填料塔中计算 $(-r_A)$ 时液相浓度 c_{Bl} 是随塔高变化的，而气相总压则因填料塔气相流动阻力很小，可认为是恒定的。而在鼓泡塔中，情况正好相反。液相浓度 c_{Bl} 因混合充分可认为是恒定的，气相总压则将随塔高而变，若假定气相总压随塔高呈线性变化，则有：

$$p_t = p_{t0}(1 + \gamma z) \quad (6.53)$$

式中 p_{t0} 为气液混合物上界面的压力， γ 为比例系数。图 6.12 鼓泡塔物料衡算示意图

就一般情况而言，鼓泡塔物料衡算方程的积分不一定能求得解析表达式，可能需借助数值积分或图解积分。但在某些情况中 $(-r_A)$ 与 c_{Bl} 和 p_A 的关系比较简单，则上述积分能获得解析表达式。例如，当反应为拟一级快反应，且可忽略气膜传质阻力时有：

$$(-r_A) = \sqrt{k c_{Bl} D_A} a c_{Ai} = \sqrt{k c_{Bl} D_A} a \frac{Y_A p_{t0}(1 + \gamma z)}{H(1 + Y_A)} \quad (6.54)$$

代人积分式，移项整理后可得：

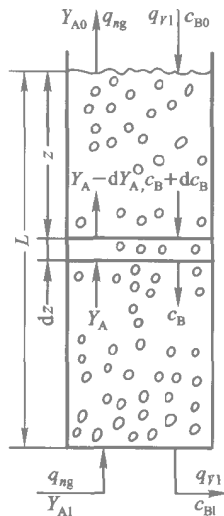
$$\int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}} \frac{(1 + Y_A)}{Y_A} dY_A = M \int_0^L (1 + \gamma z) dz \quad (6.55)$$

式中：

$$M = \frac{\sqrt{k c_{Bl} D_A}}{H q_{ng}} p_{t0} A_c a \quad (6.56)$$

积分式(6.55)得：

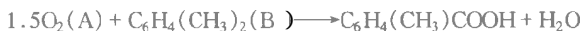
$$\ln \left(\frac{Y_{A1}}{Y_{A2}} \right) + Y_{A1} - Y_{A2} = \frac{M}{2\gamma} [(1 + \gamma L)^2 - 1] \quad (6.57)$$



整理后得：

$$L = \frac{1}{\gamma} \left\{ \sqrt{\frac{M}{2\gamma} \left[\ln \left(\frac{Y_{A1}}{Y_{A2}} \right) + Y_{A1} - Y_{A2} \right] + 1} - 1 \right\} \quad (6.58)$$

例 6.4 拟设计一鼓泡塔用空气氧化邻二甲苯来生产邻甲基苯甲酸：



要求年产量为 30 000 t (设年生产时间为 8000 h)。反应在 1.378 MPa (塔顶压力)、160 ℃ 下进行, 由于选择性方面的考虑, 邻二甲苯的单程转化率为 16%, 氧气进料流量为理论量的 1.25 倍。反应对氧为拟一级反应, 动力学方程为：

$$(-r_A) = 3.6 \times 10^3 c_{A1} \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$$

当塔径取为 2 m 时, 计算塔内液相高度。

基础数据: $D_A = 5.2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$, $k_0 = 0.781 \text{ m/h}$, $a = 400 \text{ m}^{-1}$, $k_{Aa} = 360 \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot \text{h})$, $H_A = 12.5 \text{ m}^3 \cdot \text{MPa}/\text{kmol}$, $\rho_B = 750 \text{ kg}/\text{m}^3$, $\epsilon_g = 0.137$

解: (1) 总物料衡算

$$\text{邻甲基苯甲酸小时产量: } \frac{30\,000 \times 1000}{8000 \times 136} = 27.5 \text{ kmol/h}$$

$$\text{邻二甲苯进料流量: } \frac{27.5}{0.16} = 172 \text{ kmol/h}$$

$$\text{液相体积流量: } q_{V1} = \frac{172 \times 106}{750} = 24.4 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\text{每小时耗氧量: } 27.5 \times 1.5 = 41.25 \text{ kmol/h}$$

$$\text{每小时氧进料量: } 41.25 \times 1.25 = 51.5 \text{ kmol/h}$$

$$\text{每小时惰性气体 (N}_2\text{) 的流量: } q_{ng} = \frac{51.5 \times 0.79}{0.21} = 193.7 \text{ kmol/h}$$

(2) 汽液反应速率

$$Ha = \frac{\sqrt{kD_A}}{k_0} = \frac{\sqrt{3.6 \times 10^3 \times 5.2 \times 10^{-6}}}{0.781} = 0.175$$

设液相体积和液膜体积之比 $\alpha = 4000$, 则:

$$\alpha Ha^2 = 4000 \times 0.175^2 = 122.7 \gg 1$$

所以该反应过程属图 6.4 中的 C 区, 故增强因子 $E = 1$ 。反应速率为:

$$\begin{aligned} (-r_A) &= Ek_0 c_{A1} a = Ek_0 \frac{p_{A1}}{H_A} a \\ &= 1 \times 0.781 \times \frac{p_{A1}}{12.5} \times 400 \\ &= 25 p_{A1} \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h}) \end{aligned} \quad (\text{A})$$

比较气膜阻力和液膜阻力的大小:

$$\text{气膜阻力} : \frac{1}{k_{Ag}} = \frac{1}{360} = 2.78 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot \text{h/kmol}$$

$$\text{液膜阻力} : \frac{H_A}{k_{l0}} = \frac{12.5}{0.781} = 16.0 \text{ m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot \text{h/kmol}$$

可见气膜阻力远小于液膜阻力，故有 $p_{Ai} = p_A$ 。

$$\text{气液混合物的密度} : \rho_m = \rho_l(1 - \epsilon_g) = 750 \times (1 - 0.137) = 647 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{式(6.53)中的比例系数} : \gamma = \frac{647}{10\,336} \cdot 6.26 \times 10^{-2} \text{ m}^{-1}$$

于是有：

$$p_t = p_{t0}(1 + \gamma z) = 1.378(1 + 6.26 \times 10^{-2} z) \text{ MPa}$$

$$p_{Ai} = p_t \frac{Y_A}{1 + Y_A} = p_{t0}(1 + \gamma z) \frac{Y_A}{1 + Y_A} = 1.378(1 + 6.26 \times 10^{-2} z) \frac{Y_A}{1 + Y_A}$$

代入式(A)得：

$$\begin{aligned} (-r_A) &= 25 p_{Ai} = 25 \times 1.378(1 + 6.26 \times 10^{-2} z) \frac{Y_A}{1 + Y_A} \\ &= 34.45(1 + 6.26 \times 10^{-2} z) \frac{Y_A}{1 + Y_A} \end{aligned} \quad (\text{B})$$

(3) 计算层高度

$$\text{塔的横截面积} : A_c = 3.14 \text{ m}^2$$

对塔内一微元体作物料衡算：

$$q_{ng} dY_A = (-r_A) A_c dz$$

将式(B)代入上式：

$$193.7 dY_A = 3.14 \times 34.45(1 + 6.26 \times 10^{-2} z) \frac{Y_A}{1 + Y_A} dz$$

将上式移项积分得：

$$1.79 \left(Y_{A1} - Y_{A2} + \ln \frac{Y_{A1}}{Y_{A2}} \right) = L + 0.0313 L^2 \quad (\text{C})$$

反应器进出口气相摩尔比为：

$$Y_{A1} = \frac{51.5}{193.7} = 0.266$$

$$Y_{A2} = \frac{51.5 - 41.25}{193.7} = 0.053$$

代入式(C)得：

$$0.0313 L^2 + L - 3.27 = 0$$

解得：

$$L = 3 \text{ m}$$

三、通气搅拌釜的设计计算

当高径比不太大时, 通气搅拌釜内气、液相流型均可视为全混流, 反应器内气、液相组成均不随位置而变, 为一集中参数系统, 其物料衡算方程为代数方程。

对反应 $A + bB \rightarrow P$ 气、液相流量和进出口浓度如图 6.13 所示 通气搅拌釜设计计算任务可规定为: 已知气、液相进口流量和组成, 计算达到规定的气相 (或液相) 出口组成 (或转化率) 所需的反应器体积。

若规定的设计要求是出口液流中组分 B 的浓度 c_{B1} 对反应在液膜内完成的快反应系统, 液相主体中气相组分 A 的浓度 c_{A1} 可视为零, 因此可由化学计量关系求得出口气流中组分 A 的浓度:

$$Y_{A1} = Y_{A0} - \frac{q_{V1}}{bq_{ng}}(c_{B0} - c_{B1}) \quad (6.59)$$

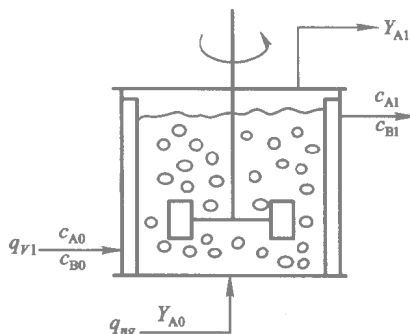


图 6.13 通气搅拌釜物料衡算示意图

以整个反应器为对象, 组分 A 的物料衡算方程为:

$$q_{ng}(Y_{A0} - Y_{A1}) = (-r_A)V_r(1 - \epsilon_g) \quad (6.60)$$

式中, V_r 为反应器总体积, $(-r_A)$ 为表观反应速率 视过程属于图 6.4 中哪一区域, 选用相应的计算式。如果气含率 ϵ_g 已知, 即可由式 6.60 确定反应器总体积 V_r 。如果气含率 ϵ_g 与反应器总体积有关, 则可先假定一气含率 ϵ_g 求得 V_r 再进行校核, 此时将涉及迭代计算。

对慢反应系统, 如果需考虑出口液流中含有的组分 A 计算要复杂一点。这时根据化学计量关系, 出口气流中组分 A 的浓度为:

$$Y_{A1} = Y_{A0} - \frac{q_{V1}}{q_{ng}} \left[\frac{1}{b}(c_{B0} - c_{B1}) + (c_{A1} - c_{A0}) \right] \quad (6.61)$$

对气相进行组分 A 的物料衡算有:

$$q_{ng}(Y_{A0} - Y_{A1}) = aq_{V1}Ek_{10}(c_{Ai} - c_{A1}) \quad (6.62)$$

对液相进行组分 A 的物料衡算有:

$$aq_{V1}Ek_{10}(c_{Ai} - c_{A1}) = q_{V1}(c_{A1} - c_{A0}) + V_r(1 - \epsilon_g)(-r_A) \quad (6.63)$$

在上述三式中, c_{Ai} 为气液界面上组分 A 的液相浓度, 可根据气液平衡关系由气液界面上组分 A 的分压 p_{Ai} 计算。若气膜阻力可忽略, 则有 $p_{Ai} = p_A$; 若气膜阻力不能忽略, 则需根据组分 A 在气、液两相中的传质系数由 p_A 计算, p_A 则为总压和 Y_{A1} 的函数。增强因子 E 仍视过程属于图 6.4 中哪一区域, 而选用相应的公式计算。当反应温度一定时, 液相反应速率 $(-r_A)$ 为 c_{Ai} 和 c_{Bi} 的函数。因此, 在式 (6.61) ~ (6.63) 中有三个未知变量 Y_{A1} 、 c_{A1} 和 V_r , 需通过联立求解这三个方程获得。

例 6.5 拟在通气搅拌釜内进行苯的氯化反应生产一氯化苯:



该反应对氯和苯的反应级数均为一级, $(-r_A) = kc_{Ai}c_{Bi}$, 实验测得反应条件下 $k = 2.083 \times 10^{-4} \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$ 。为抑制多氯化苯的生成, 苯的单程转化率控制为 45%。反应压力为 0.1 MPa, 氯气进料量为理论计算量的 1.5 倍。要求反应器的生产能力为每年 83 500 t 一氯化苯, 年操作时间为 8000 h。求反应釜的有效容积。

在反应条件下测得其他数据为: $a = 2000 \text{ m}^{-1}$, $\epsilon_g = 0.2$, $\rho_{A1} = 1422.6 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{B1} = 883.9 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{P1} = 1110.5 \text{ kg/m}^3$, $D_A = 7.57 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $k_{A0} = 3.73 \times 10^{-4} \text{ m/s}$, $H_A = 0.07 \text{ MPa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol}$ 。

解: (1) 总物料衡算

每小时一氯化苯产量 $= \frac{83\,500 \times 1000}{8000} = 10\,437.5 \text{ kg/h} = 92.74 \text{ kmol/h}$ (一氯化苯摩尔质量为 112.6 kg/kmol)

每小时苯进料量 $= \frac{92.74}{0.45} = 206.1 \text{ kmol/h}$

由化学计量方程知每生成 1 kmol 一氯化苯, 将消耗 1 kmol 苯和 1 kmol 氯气, 同时生成 1 kmol 氯化氢。以 1 kmol 苯进料为基准, 进行各组分的物料衡算:

氯气进料量 $q_{nGA0} = 1 \times 0.45 \times 1.5 = 0.675 \text{ kmol/h}$

生成一氯化苯量 $q_{nIP} = 0.45 \text{ kmol/h}$

生成氯化氢量 $q_{nGS} = 0.45 \text{ kmol/h}$

剩余苯量 $q_{nIB} = 0.55 \text{ kmol/h}$

剩余氯量 $q_{nA} = 0.225 \text{ kmol/h}$

(2) 气液反应速率

当不考虑溶于液相的氯时, 反应器内苯的浓度为:

$$c_{B1} = \frac{q_{nIB}}{\frac{q_{nIB} \times 78}{883.9} + \frac{q_{nIP} \times 112.6}{1110.5}} = \frac{0.55}{\frac{0.55 \times 78}{883.9} + \frac{0.45 \times 112.6}{1110.5}} = 5.84 \text{ kmol/m}^3$$

$$H_A = \frac{\sqrt{k c_{B1} D_A}}{k_{A0}} = \frac{\sqrt{2.083 \times 10^{-4} \times 5.84 \times 7.57 \times 10^{-9}}}{3.73 \times 10^{-4}} = 0.0081$$

取反应器内液相总体积和液膜体积之比 $\alpha = 500$ 则有：

$$\alpha Ha^2 = 500 \times 0.0081^2 = 0.033 \ll 1$$

所以，该反应过程为慢反应，反应主要在液相主体进行，出口液流中将含有一定数量的溶解氯。

(3) 计算反应器有效容积

仍以 1 kmol 苯进料为基准，设液相出料中溶解氯量为 q_{nIA} kmol/h，气相出料中未反应氯量为 q_{nGA} kmol/h 则有：

$$q_{nIA} + q_{nGA} = 0.675 - 0.45 = 0.225 \text{ kmol/h} \quad (\text{A})$$

$$\text{反应器内氯分压: } p_A = p_t \frac{q_{nGA}}{q_{nGA} + q_{nGS}} = 0.1 \times \frac{q_{nGA}}{q_{nGA} + 0.45} \text{ MPa}$$

因反应为慢反应，过程阻力主要集中在液相，气膜扩散阻力可忽略， $p_{Ai} = p_A$ ，所以气液界面上氯浓度为：

$$c_{Ai} = \frac{p_{Ai}}{H_A} = \frac{0.1}{0.07} \times \frac{q_{nGA}}{q_{nGA} + 0.45} = 1.43 \times \frac{q_{nGA}}{q_{nGA} + 0.45} \text{ kmol/m}^3$$

液相主体中氯浓度为：

$$\begin{aligned} c_{Al} &= \frac{q_{nIA}}{\frac{q_{nIB} \times 78}{\rho_{IB}} + \frac{q_{nIP} \times 112.6}{\rho_{IP}} + \frac{q_{nIA} \times 71}{\rho_{IA}}} \\ &= \frac{q_{nIA}}{\frac{0.55 \times 78}{883.9} + \frac{0.45 \times 112.6}{1110.5} + \frac{q_{nIA} \times 71}{1422.6}} \\ &= \frac{q_{nIA}}{0.094 + 0.05 q_{nIA}} \text{ kmol/m}^3 \end{aligned}$$

当考虑液相主体中溶解氯时，液相主体中苯浓度为：

$$\begin{aligned} c_{BI} &= \frac{q_{nIB}}{\frac{q_{nIB} \times 78}{\rho_{IB}} + \frac{q_{nIP} \times 112.6}{\rho_{IP}} + \frac{q_{nIA} \times 71}{\rho_{IA}}} \\ &= \frac{0.55}{\frac{0.55 \times 78}{883.9} + \frac{0.45 \times 112.6}{1110.5} + \frac{q_{nIA} \times 71}{1422.6}} \\ &= \frac{0.55}{0.094 + 0.05 q_{nIA}} \text{ kmol/m}^3 \end{aligned}$$

每小时反应消耗氯量：

$$\begin{aligned} &V_r(1 - \epsilon_g)kc_{Al}c_{BI} \\ &= V_r \times (1 - 0.2) \times 2.083 \times 10^{-4} \times 3600 \times \frac{q_{nIA}}{0.094 + 0.05 q_{nIA}} \times \frac{0.55}{0.094 + 0.05 q_{nIA}} \\ &= 0.33 \times V_r \times \frac{q_{nIA}}{(0.094 + 0.05 q_{nIA})^2} \\ &= 0.45 \text{ kmol/h} \quad (\text{B}) \end{aligned}$$

自气液界面扩散进入液相主体的氯量应等于反应消耗的氯量与出口液流带走的氯量之和：

$$\begin{aligned}
 & V_r a k_{A0} (c_{Ai} - c_{Al}) \\
 &= V_r \times 2000 \times 3.73 \times 10^{-4} \times 3600 \times \left(1.43 \times \frac{q_{ngA}}{0.45 + q_{ngA}} - \frac{q_{nIA}}{0.094 + q_{nIA}} \right) \\
 &= 2685.6 V_r \left(\frac{1.43 q_{ngA}}{0.45 + q_{ngA}} - \frac{q_{nIA}}{0.094 + q_{nIA}} \right) \\
 &= 0.45 + q_{nIA} \tag{C}
 \end{aligned}$$

方程(A)、(B)、(C)中有三个未知变量 q_{ngA} 、 q_{nIA} 、 V_r ，可通过联立求解此三方求得。由方程(A)得：

$$q_{ngA} = 0.225 - q_{nIA}$$

代入方程(C)得：

$$2685.6 V_r \left[\frac{1.43(0.225 - q_{nIA})}{0.675 - q_{nIA}} - \frac{q_{nIA}}{0.094 + q_{nIA}} \right] = 0.45 + q_{nIA} \tag{D}$$

将式(D)除以式(B)消去 V_r 得：

$$8138.2 \times \left[\frac{1.43(0.225 - q_{nIA})(0.094 + 0.05 q_{nIA})^2}{0.675 - q_{nIA}} - (0.094 + 0.05 q_{nIA}) \right] = 1 + \frac{q_{nIA}}{0.45}$$

将上式展开并整理得：

$$23.06 - 594.0 q_{nIA} + 383.5 q_{nIA}^2 + 337.8 q_{nIA}^3 = 0$$

试差求得：

$$q_{nIA} = 0.04 \text{ kmol/h}$$

因此：

$$\begin{aligned}
 c_{AI} &= \frac{q_{nIA}}{0.094 + 0.05 q_{nIA}} = \frac{0.04}{0.094 + 0.05 \times 0.04} = 0.42 \text{ kmol/m}^3 \\
 c_{BI} &= \frac{0.55}{0.094 + 0.05 q_{nIA}} = \frac{0.55}{0.094 + 0.05 \times 0.04} = 5.73 \text{ kmol/m}^3
 \end{aligned}$$

代入式(B)求得 1 kmol/h 苯进料需反应器有效容积为：

$$V_r = 0.312 \text{ m}^3$$

于是，反应器有效容积为：

$$0.312 \times 206.1 = 64.2 \text{ m}^3$$

参 考 文 献

(In: Sherwood T K and Pigford R L, Absorption and Extraction, New York: McGraw Hill, 1952)

- [2] 八田四郎次, 反应生拌の吸收, 日刊工业新闻社, 1957
- [3] 贾绍义, 柴诚敬, 化工传质与分离工程, 北京: 化学工业出版社, 2001: 48~50
- [4] Danckwerts P V, Gas-Liquid Reactions, New York: McGraw Hill, 1970
- [5] Van Krevelen D W, Hoftizer P J, Rec Trav Chim, 1948, 67: 563.
- [6] 姜信真等编著, 气液反应理论与应用基础, 北京: 烃加工出版社, 1989, 第六章
- [7] 陈甘棠主编, 化学反应工程, 北京: 化学工业出版社, 1981, 第八章
- [8] 李绍芬, 化学与催化反应工程, 北京: 化学工业出版社, 1986

习 题

6-1 在 2 MPa(绝压)下用 20℃ 的纯水吸收含 0.1% H_2S (A)(体积分数)的废气, 已知在上述操作条件下 H_2S 在废气和水中的传质系数分别为:

$$k_{gA}a = 0.06 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$$

$$k_{lA}a = 0.030 \text{ s}^{-1}$$

亨利常数为 $H_A = 0.0115 \text{ Pa} \cdot \text{L}/\text{mol}$ 。计算这一吸收操作中气膜和液膜的相对阻力为多少?

若此吸收操作改用 $250 \text{ mol}/\text{m}^3$ 的甲醇胺 (B) 溶液, 温度和压力均不变。 H_2S 和甲醇胺的反应式为:



由于这是一酸碱中和反应, 可视为不可逆的瞬间反应。计算吸收过程将加快多少, 并对结果进行分析。 H_2S 和甲醇胺在液相中的分子扩散系数分别为 $D_{lA} = 1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{lB} = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

6-2 在一填料塔内用含组分 B 的液体吸收气相组分 A 反应速率方程为:

$$r_A = k c_A c_B$$

已知：

$$k = 10^6 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{h})$$

$$k_{Ag}a = 100 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$$

$$k_{Al}a = 100 \text{ h}^{-1}$$

$$a = 100 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$\text{液相体积分数 } \varepsilon_l = 0.1 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

$$D_A = D_B = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$$

$$H = 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$$

在塔内某处, $p_A = 10^4 \text{ Pa}$, $c_{Bl} = 100 \text{ mol}/\text{m}^3$, 试计算：

(1) 该处的反应速率 [以 $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 为单位表示]

(2) 气膜、液膜阻力的相对大小。

6-3 在填料塔内用 NaOH 溶液吸收 CO_2 ：



已知某截面处 NaOH 浓度为 $1.2 \text{ kmol}/\text{m}^3$, CO_2 分压为 0.4 MPa 。假定气膜传递阻力可忽略, 计算该处的吸收速率。

其他有关数据：

$$k_{Al0} = 10^{-4} \text{ m}/\text{s}$$

$$k = 1.5 \times 10^4 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$$

$$D_A = 2.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_B = 3.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$H_A = 8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol}$$

6-4 气相反应物 A 与溶液中的液相反应物 B 进行反应 $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{P}$ 已知反应为二级 反应速率常数 $k = 0.01 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$, 溶液中 B 的浓度 $c_{Bl} = 2 \text{ kmol}/\text{m}^3$ 组分 A 在液相中的扩散系数 $D_A = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。请选择一种合适的气液反应器。

6-5 在例 6-3 的填料塔中, 若进塔吸收液中组分 B 的浓度提高到 $400 \text{ mol}/\text{m}^3$, 计算所需填料层高度。

6-6 在一填料鼓泡塔中, 用 $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KHCO}_3$ 碱性缓冲溶液吸收 CO_2 ：



$$-r_A = kc_{Al}c_{Bl}$$

气相进料为纯 CO_2 操作压力为 0.1 MPa , 温度为 20°C , 吸收液快速循

环，塔内液相组成可视为均一。计算 CO_2 的吸收率。

其他数据如下：

鼓泡塔容积 $V_T = 0.6041 \text{ m}^3$ 液相分数 $\epsilon_1 = 0.08$

单位塔体积气液表面积 $a = 120 \text{ m}^2/\text{m}^3$

亨利常数 $H_A = 3500 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$

气相体积流率 $q_{V0} = 0.0363 \text{ m}^3/\text{s}$

液相平均浓度 $c_{B1} = 300 \text{ mol/m}^3$

扩散系数 $D_{A1} = D_{B1} = 1.4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

速率常数 $k = 0.433 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$; $k_{A10} a = 0.025 \text{ s}^{-1}$

第七章 气液固三相反应和反应器分析

工业上,反应物系中存在气、液、固三相的反应过程包括以下三种类型^[1]:①反应物及反应产物在气相和液相中而固相为催化剂的催化反应过程,如重质油的加氢裂化,丁炔二醇加氢制造丁二醇;②反应物及反应产物存在于三相中的非催化反应过程,如煤的热液化,水质净化过程中悬浮有机固体的生物氧化和光氧化;③三相中只有两相参与反应而另一相为惰性物质的反应过程,如 CO 和 H₂ 的 Fischer - Tropsch 合成,在环己烷中乙烯或丙烯的聚合。

和气固相反应相比,气液固三相反应过程有下列优点:①由于液相组分热容大,对强放热反应改善了传热和温度控制;②反应条件温和,可延长催化剂的寿命,对许多反应过程,这将有利于改善选择性。

第一节 气液固三相反应动力学

气液固三相反应过程中同时存在气液相际的传质、液固相际的传质和固相内部的传质和固相表面的化学反应,是一比较复杂的传质 - 反应交互作用的过程。由于三相反应器中,液固相间的相对运动速率一般较小,而气相反应物必须通过液相才能到达固体催化剂表面,因此反应相外的传质对表观反应速率往往具有重要影响,在采用细粉催化剂的淤浆反应器中这一点更加突出。由于液体的热容和导热系数较气体大得多,因此三相反应器中反应相外部的温度差一般可忽略(除加氢裂化反应等少数例外)。可见,在三相反应过程中,外部传质和传热的相对重要性和气固相催化反应过程正好相反。

至今,对气液固三相反应过程主要还是用双膜理论进行分析。当反应仅涉及气相反应物,或液相反应物大大过量,其浓度在整个液相中可认为均匀,液相反应物的传递可忽略时,对反应



反应过程由下列步骤组成：

- (1) 组分 A 从气相主体传递到气液界面；
- (2) 组分 A 从气液界面传递进入液相主体；
- (3) 组分 A 在液相主体中的混合与扩散；
- (4) 组分 A 从液相传递到催化剂外表面；
- (5) 组分 A 向催化剂内部传递并在内表面上进行反应。

由于气流或机械搅拌作用通常可使液相主体浓度达到均匀，故步骤 (3) 的阻力一般可忽略。其余四步骤为串联步骤，因此在定态条件下，各步骤之速率必相等，当催化剂表面的反应可按一级反应处理时有

$$(-r_A)_{\text{obs}} = k a_p c_{As} c_{Bi} \eta_i \quad \text{表面反应} \quad (7.1)$$

$$= k_g a_B (c_{Ag} - c_{Agi}) \quad \text{气相主体到气液界面的传质} \quad (7.2)$$

$$= k_l a_B (c_{Ali} - c_{Al}) \quad \text{气液界面到液相主体传质} \quad (7.3)$$

$$= k_s a_p (c_{Al} - c_{As}) \quad \text{液相主体到催化剂表面传质} \quad (7.4)$$

上述各式中， a_p 为单位反应器体积的催化剂外表面积； k 为本征反应速率常数； c_{As} 为催化剂外表面的气相反应物 A 的浓度； c_{Bi} 为组分 B 的液相主体浓度； η_i 为催化剂的内部效率因子，为 Thiele 模数的函数，可用式 (4.59) 或式 (4.65) 计算； a_B 为单位反应器体积的气液界面面积； k_g 、 k_l 、 k_s 分别为气相主体到气液界面、气液界面到液相主体和液相主体到催化剂外表面的传质系数； c_{Ag} 、 c_{Agi} 、 c_{Ali} 、 c_{Al} 分别为气相主体、气液界面上气相、气液界面上液相、液相主体的反应物 A 的浓度。对上述四步骤阻力都不能忽略的一般情况，气相反应物 A 的浓度分布如图 7.1 所示。

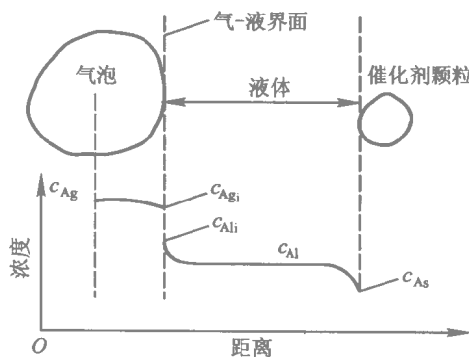


图 7.1 三相反应中气相反应物浓度分布

对滴流床反应器：

$$a_p = \frac{6(1 - \epsilon_B)}{d_p} \quad (7.5)$$

式中, ϵ_B 为床层空隙率, d_p 为催化剂颗粒直径。

对淤浆床反应器:

$$a_p = \frac{6w}{\rho_p d_p} \quad (7.6)$$

式中, w 为单位反应器体积中的催化剂质量, ρ_p 为催化剂颗粒密度。

若在气液界面上达到相平衡, 则 c_{Agi} 和 c_{Ali} 间应服从亨利定律, 故有:

$$c_{Agi} = H' c_{Ali} \quad (7.7)$$

利用式 (7.1)~ 式 (7.4) 和式 (7.7) 消去 c_{Agi} 、 c_{Ali} 、 c_{Al} 和 c_{As} 可用气相主体浓度表示表观反应速率:

$$(-r_A)_{obs} = k_{obs} a_p c_{Ag} \quad (7.8)$$

其中, k_{obs} 为表观反应速率常数:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{a_p}{a_B k_g} + \frac{a_p H'}{a_B k_l} + H' \left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{k_{Bl} \eta_i} \right) \quad (7.9)$$

可见, 表观反应速率常数 k_{obs} 为三个传质系数、反应动力学参数 $k\eta_i$ 和相界面面积比 a_p 的函数。当此面积比因气泡直径减小或气含率增大而减小时, 表观反应速率常数 k_{obs} 和表观反应速率都增大。当此面积比因催化剂浓度增加而增大时, 表观反应速率常数 k_{obs} 将减小, 但因式 (7.8) 中 a_p 增大, 所以表观反应速率仍将增大。

式 (7.9) 右边的前两项表示组分 A 由气相主体传递到液相主体的总阻力, 若以与气相主体处于相平衡的液相浓度 c_{Al} 和液相主体浓度 c_{Al} 之差表示传质推动力, 则表观反应速率可表示为:

$$(-r_A)_{obs} = K_l (c_{Al}^* - c_{Al}) \quad (7.10)$$

K_l 为液相总传质系数, 它和气膜、液膜传质系数的关系为

$$\frac{1}{K_l} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{H' k_g} \quad (7.11)$$

式 (7.9) 右边的四项并非在一切情况中都是重要的。例如, 在加氢反应中通常用纯氢作为气相反应物, 这时就不存在气相主体到气液界面的

扩散阻力。又如对微溶性气体，传质阻力将集中在气液界面的液相侧。

对这些情况，方程 7.9) 右边的第一项可以忽略，于是有：

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}H'} = \frac{a_p}{a_B} \frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_s} + \frac{1}{kc_{\text{Bl}}\eta_i} \quad (7.12)$$

对这种情况可以利用和气相浓度 c_{Ag} 呈相平衡的液相浓度 c_{Ali} 定义表观反应速率。因为 $r_{\text{Ag}} = r_{\text{Ali}} = H'c_{\text{Ali}}$ 所以式 (7.8) 可改写为：

$$(-r_A)_{\text{obs}} = k_{\text{obs}}a_pH'c_{\text{Ali}} \quad (7.13)$$

式中 $k_{\text{obs}}H'$ 由式 7.12 计算。

由式 (7.12) 可见气液间与液固间传质阻力的相对重要性取决于面积比 $\frac{a_p}{a_B}$ 。如果催化剂颗粒很细，在液相中的浓度又很高，如在淤浆反应器中， a_p 将很大，以至式 (7.12) 中只有第一项是重要的，于是有：

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}H'} = \frac{a_p}{a_B} \frac{1}{k_l} \quad (7.14)$$

将此式代入式 (7.13) 得：

$$(-r_A)_{\text{obs}} = k_l a_B c_{\text{Ali}} \quad (7.15)$$

上式表明，在这种情况下气液界面到液相主体的传质系数 k_l 和气液界面面积 a_B 是影响过程速率的重要参数。气液界面面积则取决于气泡直径和持气量。

反之，如果持气量大，气泡直径又很小 (a_B 大)，而催化剂颗粒较大 (a_p 小) 如在滴流床反应器中 式 (7.12) 中第一项可忽略，于是有：

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}H'} = \frac{1}{k_s} + \frac{1}{kc_{\text{Bl}}\eta_i} \quad (7.16)$$

若催化剂活性很高，上式可进一步简化为：

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}H'} = \frac{1}{k_s} \quad (7.17)$$

将此式代入式 (7.13) 得：

$$(-r_A)_{\text{obs}} = k_s a_p c_{\text{Ali}} \quad (7.18)$$

可见此时催化剂颗粒的表面积 a_p 和液相主体到催化剂外表面的传质系数 k_s 是影响过程速率的主要因素。由式 (7.15) 和式 (7.18) 可见传质系

数 k_l 和 k_s 是影响表观反应速率的重要参数, 已通过实验测定提出了计算这两个参数的各种关联式^[2].

例 7-1 在一淤浆反应器中, 对在载于硅胶上的镍催化剂上进行的芝麻油加氢反应进行了研究。在反应温度为 180℃ 反应压力为常压 搅拌转速为 750 转/min, 氢气进料流量为 60 L/h 的条件下, 测定了反应速率和催化剂颗粒浓度的关系, 所得数据如下所列。请根据这些数据估计 $\frac{k_l a_B}{H'}$ 的数值, 并判断氢气溶解于液相主体的传质阻力的重要性。如果当 Ni 催化剂质量分数为 0.07% 时能使此传质阻力消除, 请估计此时的表观反应速率。

催化剂浓度 %	$(-r_A)_{\text{obs}} \times 10^5$ mol/(cm ³ ·min)	$c_{\text{Ag}}/(-r_A)_{\text{obs}}$ min
0.018	5.2	0.52
0.038	8.5	0.32
0.07	10.0	0.27
0.14	12.0	0.22
0.28	13.6	0.20
1.0	14.6	0.18

解: 因为气相进料为纯氢, 所以式 (7.12) 适用, 将式 (7.12) 代入式 (7.8) 得:

$$(-r_A)_{\text{obs}} = \frac{a_p c_{\text{Ag}}}{H' \left(\frac{a_p}{a_B k_l} + \frac{1}{k_s} + \frac{1}{k \eta_i} \right)} = \frac{c_{\text{Ag}}}{H' \left(\frac{1}{a_B k_l} + \frac{1}{a_p k_s} + \frac{1}{a_p k \eta_i} \right)} \quad (\text{A})$$

因为在各次实验中, 气相流量、搅拌转速均恒定, 所以 k_s, k_l, a_B 均为常数。又因为各次实验的反应温度相同, 所以反应速率常数 k 亦不变。假定催化剂颗粒不会凝聚, 则单位反应器体积的催化剂表面积 a_p 应和催化剂浓度成正比, 于是式 (A) 可改写成:

$$\frac{c_{\text{Ag}}}{(-r_A)_{\text{obs}}} = \frac{H'}{a_B k_l} + \frac{AH'}{c_{\text{cat}}} \left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{k \eta_i} \right) \quad (\text{B})$$

式中, A 为比例常数。由式 (B) 可见 将 $\frac{c_{\text{Ag}}}{(-r_A)_{\text{obs}}}$ 对 $\frac{1}{c_{\text{cat}}}$ 标绘应得一直线。将上表中的数据标绘在图 7.2 中, 将所得直线外推至 $\frac{1}{c_{\text{cat}}} = 0$, 得截距为 0.18 min。于是由式 (B) 可知:

$$\frac{H'}{a_B k_l} = 0.18 \text{ min}$$

或

$$\frac{a_B k_l}{H'} = 5.7 \text{ min}^{-1}$$

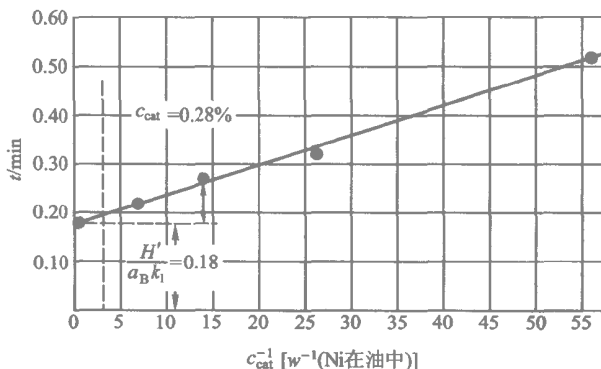


图 7.2 淤浆反应器中催化剂浓度对反应速率的影响

在图 7.2 中，氢气溶解进入液相的阻力由水平虚线表示，而总的阻力则为实线的纵坐标。在低催化剂浓度时，由液相主体扩散到催化剂表面和化学反应的阻力较大，虽然在实验范围内气相到液相的传质阻力仍不能忽略。在高催化剂浓度时，气相到液相主体的传质阻力对表观速率有决定性的影响。例如，当催化剂质量分数为 0.28% 时，气液相间的传质阻力占总阻力的 90% (0.18/0.20)。这说明当催化剂质量分数为 0.28% 时， a_p 已足够大了，继续增加催化剂浓度对加速过程已无多大意义。

当催化剂质量分数为 0.07% 时，若能消除气液相间传质阻力，由图 7.2 可见：

$$\frac{c_{Ag}}{(-r_A)_{\text{obs}}} = \frac{AH'}{c_{\text{cat}}} \left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{k\eta_i} \right) = 0.27 - 0.18 = 0.09 \text{ min}$$

因为

$$c_{Ag} = \frac{p}{RT} = \frac{1}{82 \times (273 + 180)} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

所以

$$(-r_A)_{\text{obs}} = \frac{2.7 \times 10^{-5}}{0.09} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol/(cm}^3 \cdot \text{min)}$$

此值为实测表观反应速率的 3 倍。增加氢气流率 加强搅拌以增大气含量 减小气泡直径可使 a_B 和 k_i 增大，达到强化过程的目的。

第二节 气液固三相反应器的分类和选型

工业上常用的气液固三相反应器，主要分为两种类型：固体固定型和固体悬浮型。固体固定型反应器又可按气液两相的流向分为：气液并流向下的滴流床反应器[图 7.3(a)]，气相向上、液相向下的逆流滴流床反

反应器[图 7.3(b)]和气液并流向上的填料鼓泡塔反应器[图 7.3(c)]。固体悬浮型反应器可按催化剂颗粒大小分为淤浆反应器和三相流化床反应器。淤浆反应器中催化剂颗粒通常小于 1 mm，随液相反应物料一起排出。淤浆反应器可借助机械搅拌或鼓泡方式使催化剂颗粒悬浮（图

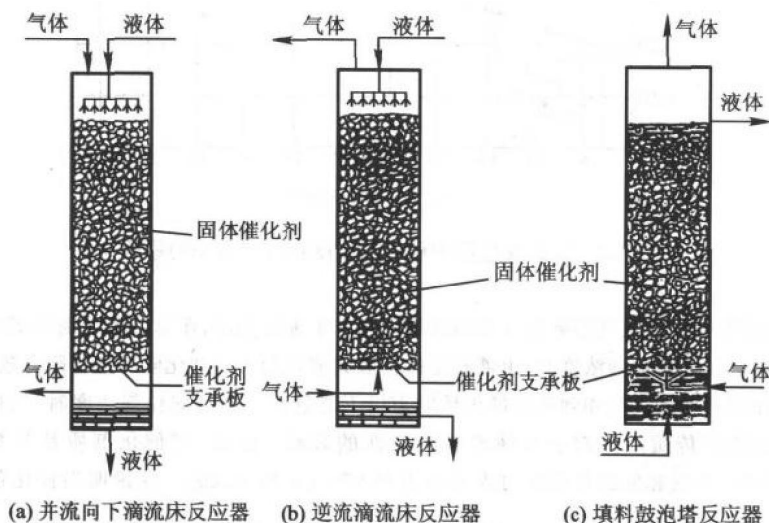


图 7.3 固体固定型三相反应器

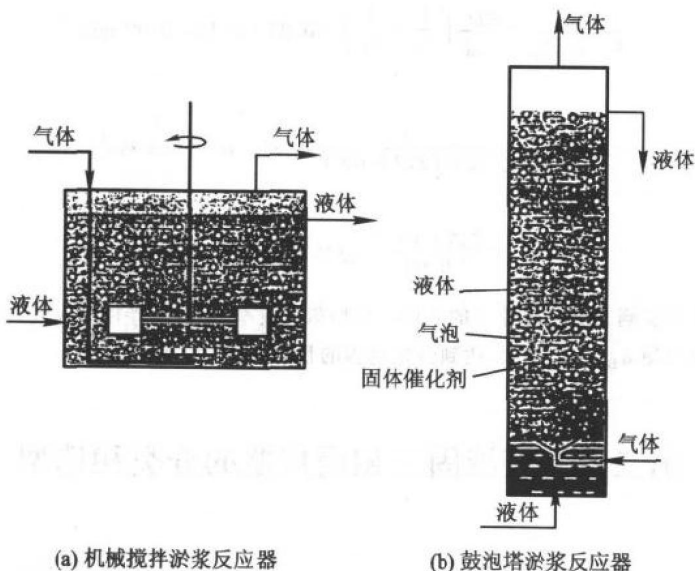


图 7.4 固体悬浮型淤浆反应器

7.4)。三相流化床反应器中催化剂粒径较大,通常为 $1\sim 5\text{ mm}$,向上流出反应器的气流和液流不夹带催化剂颗粒。

下面对应用最广的滴流床反应器和淤浆反应器的特点,分别作些介绍。

一、滴流床反应器

滴流床反应器的结构和用于气固相反应的固定床反应器相似,通常采用气液并流向下的操作方式。液体润湿固体催化剂表面形成液膜,气相反应物溶解于液相后再向催化剂外表面和内部扩散,在催化剂的活性中心上发生反应。滴流床反应器广泛应用于石油、化工和环境保护过程,如石油馏分的加氢精制(脱硫、脱氮、脱重金属等)和加氢裂化、有机化合物的加氢、氧化以及废水处理。

滴流床反应器的主要优点是:①气液流型接近平推流,返混小,在单个反应器中可达到高转化率;②持液量(即液固比)小,当伴有均相副反应时,可使其影响降至最低,如在石油馏分加氢脱硫时,可大大减少热裂化和加氢裂化;③催化剂表面的液膜很薄,气相反应物穿过液膜扩散到催化剂表面的传质阻力小;④采用气液并流向下的操作方式时,无液泛之虞,气相流动阻力小,在整个反应器内气相反应物分压均匀,且可降低气体输送的能耗。

滴流床反应器的主要缺点是:①传热能力差,容易引起催化剂床层局部过热,造成催化剂迅速失活,或由于液膜过量汽化,使部分催化剂不能发挥作用;②液流速率低时,可能由于液流分布不均匀(如短路、沟流)导致部分催化剂未被润湿,影响反应效果;③为避免床层流动阻力过高,催化剂颗粒不能太小(通常为 $4\sim 10\text{ mm}$) ,在反应速率较快时,会由于内扩散影响导致催化剂效率因子低下;④当催化剂由于积炭、中毒而失活时,更换催化剂不方便。

为了克服滴流床反应器传热性能差的缺点,工程上可采取的措施有:①采用多床层,在层间加入冷氢进行急冷,控制每段床层的温升;②采用液相循环操作,在反应器外对液相进行冷却。

当气相反应物浓度较低,而又要求气相组分达到较高的转化率时,可考虑采用气液逆流操作的滴流床反应器,因为逆流操作有利于增大过程的推动力,但这会增加气相流动阻力,当气液两相的流速较大时,还可能出现液泛。

气液并流向上的填料鼓泡塔反应器持液量大,液相和气相在反应器中混合好,液固间的传热性能好,适用于反应热效应较大、反应较快、传热要

求高的场合。这种反应器还有以下优点：① 即使液相流量很小也容易实现均匀分布；② 催化剂微孔易于完全充满液体，有利于提高催化剂的效率因子；③ 液体对催化剂的冲刷作用较强，能延缓催化剂失活，延长操作周期；

气液相间的传质系数较大。这种反应器的缺点是：① 由于存在较大返混使转化率下降；② 必须采取适当的机械措施固定催化剂，否则可能会造成床层流态化带走催化剂；③ 流动阻力较大，气相反应物分压沿床高会明显下降；④ 气相反应物向催化剂表面传递时，传质阻力较大；⑤ 均相副反应量较大。

二、淤浆反应器

机械搅拌的淤浆反应器的结构和用于液相反应的机械搅拌釜相似，借助搅拌桨的作用将气体分散为气泡，并使固体颗粒悬浮于液相中。鼓泡塔淤浆反应器则藉气流鼓泡作用使固体颗粒悬浮于液相中。淤浆反应器中，气相为连续进出料，液相可以连续进出料，也可以分批加料。

淤浆反应器在工业上常用于不饱和烃的加氢、烯烃的氧化、醛的乙炔化反应和聚合反应，也可用于氧化除去液相污染物和煤的催化液化。

和滴流床反应器相比，这类反应器的优点是：① 持液量大 具有良好的传热、传质和混合性能，反应温度均匀，反应器中无热点存在，即使应用于强放热反应也不会发生超温现象；② 采用很细的催化剂颗粒 通常为 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ ，催化剂内外的传递阻力均小，即使对快速反应，效率因子也能接近 1，能充分发挥催化剂的作用；③ 对活性衰减迅速的催化剂，可方便地排出和更换催化剂；④ 可内置或外置冷却设施，方便地排除反应热。

淤浆反应器的缺点是：为从液相产物中分离固体催化剂，常需附设操作费用昂贵的过滤设备；② 液相连续操作时返混大 流型接近全混流 要达到高转化率，常需几个反应器串联操作；③ 液固比高 当存在均相副反应时，会使均相副反应显著增加；催化剂颗粒会造成搅拌桨、循环泵、反应器壁的磨损。

三、三相反应器的选型

气液固三相反应器的选型主要取决于以下因素：

- (1) 过程的速率控制步骤；
- (2) 不同流型（返混程度）的优缺点；
- (3) 所需辅助设备的复杂性和投资。

哪种形式的反应器为最优将由考虑上述三种因素的全面的技术经济评价决定。下面仅就这些因素的定性考察作些讨论。

1. 速率控制步骤

这是决定三相反应器选型的最重要的因素，应该选择有利于使控制步骤速率加快的反应器，例如：

如果过程的速率控制步骤为通过气膜和（或）液膜的传质，应选用气液相界面面积大的反应器，如滴流床或带机械搅拌的淤浆反应器；

如果过程的速率控制步骤为通过液固界面的传质，则应选用单位反应器体积催化剂外表面积大的反应器，即高固含量或使用小颗粒催化剂的反应器，如淤浆反应器；

如果过程的速率控制步骤为催化剂颗粒内的传质，则可选用使用细颗粒催化剂的反应器，如淤浆反应器。

如果知道速率方程中的各项传递参数，如 k_g, k_l, a_B, a_p 等以及反应速率常数 k_r ，当然不难通过计算确定速率控制步骤，遗憾的是一般很难获得这些参数的精确数值。因此常通过实验改变速率方程中的某些因素，如固含量 [即式 7.6 中的 w]、催化剂颗粒尺寸 (即改变 η_i 及 a_p)、搅拌强度 影响气液、液固传质 或操作压力、液相反应组分浓度、气相反应组分分压等 来判断过程的速率控制步骤。如果某一因素的变化能显著影响过程的速率，则表明与该因素有关的步骤可能是速率控制步骤。

2. 流动模式

限制组分（即非过量组分）采用活塞流型肯定较全混流有利，但除了转化率很高的过程，这一因素通常不会成为重要因素。

3. 辅助设备

淤浆反应器可以使用细颗粒催化剂，但会导致催化剂难以从液相中分离。滴流床反应器则无催化剂的分离问题，这是滴流床的一个很大的优点。但滴流床使用的大颗粒催化剂可能由于内部传质的限制，导致反应速率严重下降。对下述两种情况，滴流床可能具有优势：

(1) 对非常慢的反应，即使使用大颗粒催化剂，内部传质阻力也无明显影响；

(2) 虽然是快反应，但活性组分仅涂覆于催化剂外表面。

总之，滴流床操作简便，淤浆反应器通常具有较高的反应速率，三相流化床则介于其间。

第三节 三相反应器的计算

随着操作方式的不同，三相反应器的计算需采用不同的方法。三相反

反应器的操作可采用连续方式或半间歇方式。在半间歇方式中，液相一次加入反应器中，在反应过程中只有气相反应物连续通过反应器，液相则无进出料。这种操作方式通常适用于慢反应。对较快的反应，在较短的停留时间内即可达到较高的转化率，通常采用连续操作，即气液两相均连续通过反应器。

对气相转化率较低的反应过程，如许多加氢反应，常采用气相出料循环返回反应器的操作方式。有时为获得高浓度的液相产物，对连续三相反应器，液相也可采用循环操作。

下面分别介绍半间歇操作和连续操作的三相反应器的设计计算方法。

一、半间歇三相反应器的设计计算

半间歇操作通常用于淤浆反应器，例如鼓泡塔和机械搅拌反应器。液相物流完全循环的滴流床反应器也属于这一类。当液相反应物一次通过反应器转化率很低时，采用循环操作是有利的。工业上，采用半间歇操作的重要三相反应过程有：脂肪酸加氢、丁炔二醇和硝基化合物加氢以及由乙炔和甲醛制造丁炔二醇等。

半间歇三相反应器的设计问题是预测液相组分 B 的转化率随时间的变化，以便确定一批反应所需的时间。对半间歇操作的三相反应器，不论淤浆反应器，还是液相物流完全循环的滴流床反应器，其气相流型均可视为全混流，反应器属集中参数系统，于是可列出物料衡算方程：

$$\frac{V_l}{\nu} \left(-\frac{dc_B}{dt} \right) = (-r_A)_{\text{obs}} V_R \quad (7.19)$$

式中， V_l 为液相体积； V_R 为反应器体积。

对上式积分可求得液相组分 B 达到规定转化率所需的反应时间。

对气相为一级、液相为零级的反应（[1,0]级反应）和气、液相均为一级的反应（[1,1]级反应）的半间歇反应器，P.A.Ramachandran 和 R.V.Chaudhari^[3] 分别提出了设计计算方法。

1. [1,0]级反应

当液相中组分 B 的浓度 c_{Bc} 大于组分 B 的反应级数可视为零级的临界液相浓度 c_{Bc} 时可采用 [1,0]级反应。此时反应速率可视为恒定：

$$(-r_A) = c_A^* \left(\frac{1}{K_1 a_B} + \frac{1}{k_s a_p} + \frac{1}{u k_1 \eta_i} \right)^{-1} \quad (7.20)$$

达到转化率 x_B 所需的反应时间 t_B 可由将上式代入式 (7.19) 积分得到：

$$t_B = \frac{V_1 c_{B0} x_B}{V_R \mu c_A^*} \left(\frac{1}{K_1 a_B} + \frac{1}{k_s a_p} + \frac{1}{w k_1 \eta_i} \right) \quad (7.21)$$

式中, c_{B0} 为液相中组分 B 的初始浓度; c_A^* 为气相组分 A 在液相中的平衡浓度; w 是单位反应器体积中催化剂的质量, 在淤浆反应器中 w 表示单位体积淤浆中催化剂的质量, 在滴流床和填料鼓泡塔中 $w = \rho_p(1 - \epsilon_B)$, ρ_p 为催化剂真密度, ϵ_B 为床层空隙率; $\frac{V_1}{V_R}$ 在半间歇反应器中即持液率 ϵ_1 对高持液率的淤浆反应器 $\frac{V_1}{V_R}$ 接近 1, 对完全循环操作的滴流床反应器, 因为在循环管路上设有缓冲罐, 液相体积可能大于反应器体积, 这时 $\frac{V_1}{V_R}$ 可大于 1。

例 7-2 在一半间歇操作的循环填料鼓泡塔中进行苯胺加氢, 操作压力为 1.0 MPa 操作温度为 130℃, 催化剂为负载于粘土上的 Ni 催化剂颗粒直径为 3 mm 计算苯胺转化率达 90% 所需的反应时间。

研究表明该反应对 H_2 为一级, 对苯胺为零级。反应速率常数 $k_1 = 51.49 \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{s})$ 其他参数为 $\epsilon_B = 0.6$, $k_1 a_B = 2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_s = 7 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$, $D_e = 8.35 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $c_A^* = 3.56 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$, $c_{B0} = 1.097 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, 循环苯胺的体积 $V_1 = 2 V_R$, $\rho_p = 0.75 \text{ g/cm}^3$, $v = \frac{2}{3}$ 。

解: 单位反应器体积的催化剂质量为:

$$w = \rho_p(1 - \epsilon_B) = 0.75 \times (1 - 0.6) = 0.3 \text{ g/cm}^3$$

修正 Thiele 模数:

$$\Phi = \frac{R_0}{3} \sqrt{\frac{\rho_p k_1}{D_e}} = \frac{0.15}{3} \sqrt{\frac{0.75 \times 51.49}{8.35 \times 10^{-6}}} = 107.5$$

因为 $\Phi \gg 3$, 所以:

$$\eta_i = \frac{1}{\Phi} = \frac{1}{107.5} = 9.3 \times 10^{-3}$$

单位反应器体积的催化剂颗粒外表面积为:

$$a_p = \frac{6(1 - \epsilon_B)}{d_p} = \frac{6 \times (1 - 0.6)}{0.3} = 8.0 \text{ cm}^{-1}$$

因为氢的溶解度很小, $K_1 a_B \approx k_1 a_B$ 。

将数据代入式 (7.19) 得:

$$t_B = \frac{2 \times 1.097 \times 10^{-3} \times 0.9}{\frac{2}{3} \times 3.56 \times 10^{-6}} \left(\frac{1}{0.02} + \frac{1}{7 \times 10^{-3} \times 8} + \frac{1}{9.3 \times 10^{-3} \times 51.49 \times 0.3} \right) \\ = 6.192 \times 10^4 \text{ s} = 17.2 \text{ h}$$

2. [1,1 级反应^[4]

于[1,0]级反应相比,这类反应的处理要复杂得多,原因是 Thiele 模数 Φ 是液相浓度 c_B 的函数而 c_B 是随时间变化的。 $t=0$ 时, $\Phi(0)$ 定义为:

$$\Phi(0) = \frac{R_0}{3} \sqrt{\frac{\rho_p k_1 c_{B0}}{D_e}}$$

当 $\Phi(0) < 0.2$ 时内扩散影响可忽略 达到转化率 x_B 所需的反应时间为:

$$t_B = \frac{V_l c_{B0} x_B}{V_R \nu c_A^*} \left(\frac{1}{K_l a_B} + \frac{1}{k_s a_p} \right) - \frac{\ln(1-x_B)}{\nu c_A^* w k_l} \quad (7.22)$$

当 $\Phi(0) > 0.2$ 时 达到转化率 x_B 所需的反应时间可用下式计算:

$$t_B = \frac{V_l c_{B0} x_B}{V_R \nu c_A^*} \left(\frac{1}{K_l a_B} + \frac{1}{k_s a_p} \right) + \frac{c_{B0} R_0^2 \rho_p I}{3 \nu c_A^* w D_e} \quad (7.23)$$

式中 I 为由下式定义的积分:

$$I = \int_{1-x_B}^1 \frac{dy}{\Phi(0) y^{\frac{1}{2}} \coth[\Phi(0) y^{\frac{1}{2}}] - 1} \quad (7.24)$$

I 的数值已通过数值积分获得 并被以 $\Phi(0)$ 为参变量标绘在图 7.5 中。

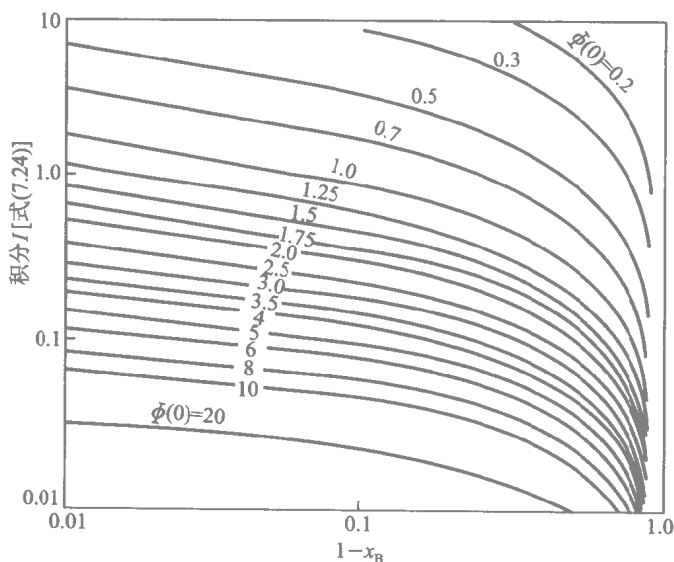


图 7.5 不同 Φ 值下积分 I 和 $1-x_B$ 的曲线图

对设计型问题, $\Phi(0)$ 和 x_B 已知, 可从图中查得 I 的数值, 用于所需反应时间的计算。

例 7-3 在淤浆反应器中进行丁炔二醇加氢生成丁烯二醇的反应, 反应温度和压力分别为 35 和 1.46 MPa。此反应对氢气和丁炔二醇均为一级, 反应速率常数 $k = 5 \times 10^4 \text{ cm}^6/(\text{g} \cdot \text{mol} \cdot \text{s})$, 反应使用钨催化剂, 颗粒直径 $d_p = 5 \times 10^{-3} \text{ cm}$, 密度 $\rho_p = 1.45 \text{ g/cm}^3$ 单位反应器体积催化剂质量 $w = 8 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, $D_e = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\nu = 1$, $c_{B0} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, $c_A^* = 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, $k_1 a_B = 0.277 \text{ s}^{-1}$, $k_s = 0.044 \text{ cm/s}$, $\frac{V_1}{V_R} = 1$ 。

- (1) 计算丁炔二醇转化率为 $x_B = 90\%$ 所需的反应时间。
- (2) 分析在反应过程中传递阻力和反应阻力相对大小的变化。

解: (1) 单位反应器体积催化剂颗粒外表面积为:

$$a_p = \frac{6w}{\rho_p d_p} = \frac{6 \times 8 \times 10^{-3}}{1.45 \times 5 \times 10^{-3}} = 6.62 \text{ cm}^{-1}$$

初始时刻 Thiele 模数为:

$$\phi = R_0 \sqrt{\frac{\rho_p k_1 c_{B0}}{D_e}} = 2.5 \times 10^{-3} \sqrt{\frac{1.45 \times 5 \times 10^4 \times 2.5 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-6}}} = 15$$

$$1 - x = 1 - 0.9 = 0.1$$

由图 7.5) 查得 $I = 0.105$ 。

因为氢气在液相中的溶解度很低, 所以 $K_1 a_p = k_1 a_p$

将所有参数数值代入式 (7.23) 得:

$$\begin{aligned} t_B &= \frac{V_1 c_{B0} x_B}{V_R \nu c_A^*} \left(\frac{1}{K_1 a_B} + \frac{1}{k_s a_p} \right) + \frac{c_{B0} R_0^2 \rho_p I}{3 \nu c_A^* w D_e} \\ &= \frac{2.5 \times 10^{-3} \times 0.9}{1 \times 1 \times 10^{-5}} \left(\frac{1}{0.277} + \frac{1}{0.044 \times 6.62} \right) + \frac{2.5 \times 10^{-3} \times (2.5 \times 10^{-3})^2 \times 1.45 \times 0.105}{3 \times 1 \times 10^{-5} \times 8 \times 10^{-3} \times 5 \times 10^{-6}} \\ &= 1585 + 1982 = 3567 \text{ s} = 0.99 \text{ h} \end{aligned}$$

上面计算中第一项代表液相传递阻力, 第二项代表粒内反应阻力, 可见当转化率为 90% 时, 粒内反应阻力略高于液相传递阻力。

(2) 对不同转化率重复上述计算, 所得结果标绘于图 7.6。由图可见, 在转化率达 70% 以前, 液相传递阻力 (t_D) 和粒内反应阻力 (t_R) 是相当的。当转化率超过 70% 以后 粒内反应阻力上升幅度明显加大 成为过程阻力的主要贡献者。

二、连续三相反应器的设计计算

连续反应器的设计需考虑下列问题:

(1) 反应器中气、液两相的流型。在滴流床反应器中, 气、液两相流型均接近活塞流; 而在淤浆反应器中, 液相流型可认为是全混流; 也有流型处于中间状态的情形, 如填料鼓泡塔和高 L/d_p 的鼓泡淤浆反应器。

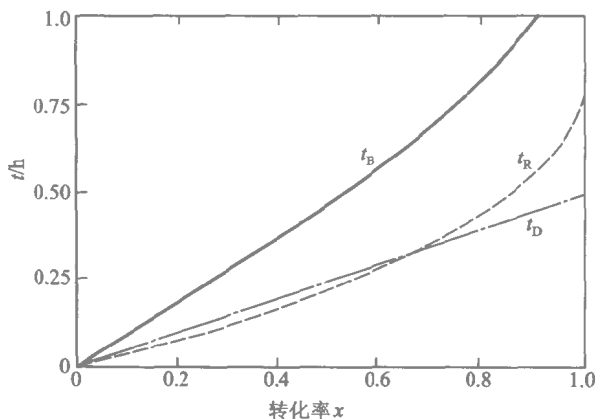


图 7.6 丁炔二醇加氢转化率和时间的标绘

(2) 气相反应物在液相中的浓度在反应器中是否随位置不同而有显著变化。在加氢及氧化反应中，氢、氧等难溶气体在液相中的有代表性的浓度为气相反应物平均分压下的平衡浓度。在这种情况下，液相反应物通常是设计考虑的主要问题。

但是，当三相反应器用于脱除气相中的杂质时，气相反应物在气相和液相中的浓度随反应器中位置的不同都会有显著变化。在这种情况下，设计考虑的主要问题通常是气相杂质组分的脱除率。

下面主要讨论反应动力学为线性（ $[1,0]$ 级反应）的情况 对反应动力学为非线性 $[1,1]$ 或 $[1,m]$ 级反应）的情况 Ramachandran 和 Smith^[5] 曾提出一种利用多（全混）釜串联模型的计算方法，通过设定全混釜的数目可适用于从返混为零（如滴流床反应器）到返混为无穷大（如淤浆反应器）的各种三相反应器，但将涉及复杂的迭代计算。

在连续三相反应器的计算中，转化率是许多参数的函数，常将这些参数组合成若干量纲为一数群，然后将转化率表示成这些量纲为一数群的函数。对 $[1,0]$ 级反应，用到的量纲为一数群如下所列：

参数	符号	定义式
气 / 液传质	α_{gl}	$\frac{K_1 a_B L}{u_1}$
液 / 固传质	α_{ls}	$\frac{K_s a_p L}{u_1}$
反应速率	α_r	$\frac{wk_1 L}{u_1}$

粒内扩散	Φ	$\frac{R_0}{3} \sqrt{\frac{\rho_p k_1}{D_e}}$
反应物浓度比	q	$\frac{\nu c_A^*}{c_{B10}}$
液气流量比	γ	$\frac{u_l}{H' u_g}$

上述所列 u_g 、 u_l 分别为气、液相表观线速, m/s, H' 为亨利常数, cm^3 (液)/ cm^3 (气)。

当反应器中气相反应物浓度无显著变化时, 设计计算中不需要使用量纲一数群 γ 。

在设计计算中 参数 α_{ls} 、 α_r 被和 η_i 组合成数群 $\beta_{ls}^{[6]}$:

$$\beta_{ls} = \frac{\alpha_r \eta_i \alpha_{ls}}{\alpha_r \eta_i + \alpha_{ls}} \quad (7.25)$$

1. 活塞流模型

对活塞流模型, 当气相组成恒定时, 转化率 x_B 可表示为:

$$x_B = \frac{\frac{q\beta_{ls}\alpha_{gl}}{\alpha_{gl} + \beta_{ls}} + q\beta_{ls}\left(a_{l0} - \frac{\alpha_{gl}}{\alpha_{gl} + \beta_{ls}}\right)\left[1 - e^{-(\beta_{ls} + \alpha_{gl})}\right]}{\beta_{ls} + \alpha_{gl}} \quad (7.26)$$

式中, $a_{l0} = \frac{c_{Al0}}{c_A^*}$, 为液相中溶解气体反应物的量纲为一的浓度。此活塞流模型对工业滴流床反应器的适用性比实验室反应器好, 因为实验室反应器中 $\frac{L}{d_F}$ 较小, 与活塞流模型可能有较大偏离。

例 7-4 在滴流床反应器中用纯氧进行乙醇氧化反应 反应在 Pd-Al₂O₃ 催化剂上进行。研究表明该反应对氧为一级, 对乙醇为零级。计算在直径为 20 cm 高度为 500 cm 的滴流床反应器中乙醇的转化率。反应温度为 30℃, 此温度下反应速率常数为 0.0177 $\text{cm}^3/(\text{g}\cdot\text{s})$ 。其他参数如下: $d_p = 0.5 \text{ cm}$, $u_l = 0.2 \text{ cm/s}$, $u_g = 10 \text{ cm/s}$, $c_A^* = 4.2 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, $c_{B0} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$, $k_1 a_B = 0.02 \text{ s}^{-1}$, $k_s = 3.86 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$, $D_e = 4.16 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\nu = 1$, $\epsilon_B = 0.42$, $c_{Al0} = 0 \text{ mol/cm}^3$, $\rho_p = 1.8 \text{ g/cm}^3$ 。因为氧气溶解度很低, 可认为 $K_1 a_B = k_1 a_{B0}$ 。

$$\text{解: } a_p = \frac{6(1 - \epsilon_B)}{d_p} = \frac{6 \times (1 - 0.42)}{0.5} = 6.96 \text{ cm}^{-1}$$

设计计算需用的量纲为一数群计算如下:

$$\alpha_{gl} = \frac{500}{0.2} \times 0.02 = 50$$

$$\alpha_{ls} = \frac{500}{0.2} \times 3.86 \times 10^{-3} \times 6.96 = 67.16$$

$$\alpha_r = \frac{wk_1 L}{u_1} = \frac{(1 - \epsilon_B) \rho_p k_1 L}{u_1} = \frac{(1 - 0.42) \times 1.8 \times 0.0177 \times 500}{0.2} = 46.2$$

$$\Phi = \frac{R_0}{3} \sqrt{\frac{\rho_p k_1}{D_e}} = \frac{0.25}{3} \sqrt{\frac{1.8 \times 0.0177}{4.16 \times 10^{-6}}} = 7.29$$

$$q = \frac{v_A^*}{c_{B0}} = \frac{1 \times 4.2 \times 10^{-5}}{4 \times 10^{-4}} = 0.105$$

$$\eta_i = \frac{1}{\Phi} \left[\frac{1}{\tanh(3\Phi)} - \frac{1}{3\Phi} \right] = \frac{1}{7.3} \left[\frac{1}{\tanh(3 \times 7.3)} - \frac{1}{3 \times 7.3} \right] = 0.13$$

$$\beta_{is} = \frac{\alpha_r \eta_i a_{is}}{\alpha_r \eta_i + \alpha_{is}} = \frac{46.2 \times 0.13 \times 67.16}{46.2 \times 0.13 + 67.16} = 5.513$$

$$\begin{aligned} x_B &= \frac{\frac{q\beta_{is}\alpha_{gl}}{\alpha_{gl} + \beta_{is}} + q\beta_{is} \left(a_{i0} - \frac{\alpha_{gl}}{\alpha_{gl} + \beta_{is}} \right) [1 - e^{-(\beta_{is} + \alpha_{gl})}]}{\beta_{is} + \alpha_{gl}} \\ &= \frac{0.105 \times 5.513 \times 50}{50 + 5.513} + \frac{0.105 \times 5.513}{50 + 5.513} \times \left(0 - \frac{50}{50 + 5.513} \right) [1 - e^{-(5.513 + 50)}] \\ &= 0.512 \end{aligned}$$

对下述情况，通常需考虑气相反应物浓度的变化：①气相反应物浓度低，但溶解度大②在气体净化过程中，这时往往要求气相反应物达到高转化率。这类系统通常采用逆流操作。此时，气相反应物的转化率可由下式计算^[6]：

$$x_A = 1 - \frac{(\lambda_2 - \lambda_1) + a_{i0} \gamma \alpha_{gl} (e^{\lambda_2} - e^{\lambda_1})}{\lambda_2 e^{\lambda_1} - \lambda_1 e^{\lambda_2} + \gamma \alpha_{gl} (e^{\lambda_2} - e^{\lambda_1})} \quad (7.27)$$

式中，

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} \left[\gamma \alpha_{gl} - \alpha_{gl} - \beta_{is} + \sqrt{(\alpha_{gl} - \gamma \alpha_{gl} + \beta_{is})^2 + 4 \gamma \alpha_{gl} \beta_{is}} \right] \quad (7.28)$$

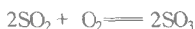
$$\lambda_2 = \frac{1}{2} \left[\gamma \alpha_{gl} - \alpha_{gl} - \beta_{is} - \sqrt{(\alpha_{gl} - \gamma \alpha_{gl} + \beta_{is})^2 + 4 \gamma \alpha_{gl} \beta_{is}} \right] \quad (7.29)$$

例 7-5 用活性炭作为催化剂，在滴流床反应器中氧化脱除 SO_2 操作条件及有关参数如下所列，计算 SO_2 的转化率。

$\rho_p = 0.85 \text{ g/cm}^3$ ， $d_p = 0.5 \text{ cm}$ ， $L = 200 \text{ cm}$ ， $u_1 = 0.2 \text{ cm/s}$ ， $u_g = 10 \text{ cm/s}$ ， $c_A^* = 2.65 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ 进口气体组成 $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.2\%$ ， $\varphi_{\text{O}_2} = 21\%$ ， $p_t = 0.1 \text{ MPa}$ ， $t = 25^\circ\text{C}$ ， $\epsilon_B = 0.4$ ， $k_1 a_B = 0.01 \text{ s}^{-1}$ ， $k_s = 4 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ ， $D_e = 5.35 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ；氧的溶解度参数有 $H = 35.4$ ， $\alpha_{i0} = 0$ 。

研究证明该反应对氧为一级，而对 SO_2 为零级， $k_1 = 7.764 \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{s})$ 。该系统液中液相水是惰性介质，反应发生在溶于水的 SO_2 和 O_2 之间。

解：式 (7.27) 可用于计算 O_2 的转化率，而 SO_2 的转化率则可利用化学计量方程计算：



式(7.27)需用的量纲为一数群计算如下：

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{gl}} &= \frac{200}{0.2} \times 0.01 = 10 \\ \alpha_{\text{ls}} &= \frac{200}{0.2} \times 4 \times 10^{-3} \times \frac{6(1-0.4)}{0.5} = 28.8 \\ \alpha_r &= \frac{(1-0.4) \times 0.85 \times 7.764 \times 200}{0.2} = 3960 \\ \Phi &= \frac{R_0}{3} \sqrt{\frac{\rho_p k_1}{D_e}} = \frac{0.25}{3} \sqrt{\frac{0.85 \times 7.764}{5.35 \times 10^{-6}}} = 92.55 \\ \gamma &= \frac{0.2}{35.4 \times 10} = 5.65 \times 10^{-4} \\ \eta_i &= \frac{1}{\Phi} = \frac{1}{92.55} = 0.0108 \\ \beta_{\text{ls}} &= \frac{3960 \times 0.0108 \times 28.8}{3960 \times 0.0108 + 28.8} = 17.21\end{aligned}$$

由式(7.28)求得 $\lambda_1 = 3.57 \times 10^{-3}$ 。

由式(7.29)求得 $\lambda_2 = -27.21$ 。

由式(7.27)求得 $x_A = 3.64 \times 10^{-3}$ 。

利用化学计量关系计算 SO_2 的转化率：

$$x_B = \frac{2c_{A0}}{c_{B0}} x_A = \frac{2 \times 0.21}{0.002} \times 3.64 \times 10^{-3} = 0.764$$

2. 全混流模型

对全混流模型，当气相浓度恒定时，液相组分 B 的转化率为^[7]。

$$x_B = q\beta_{\text{ls}} \left(\frac{\alpha_{\text{lo}} + \alpha_{\text{gl}}}{1 + \alpha_{\text{gl}} + \beta_{\text{ls}}} \right)$$

除连续搅拌淤浆反应器可采用全混流模型外，鼓泡塔淤浆反应器和填料鼓泡反应器，在满足下列条件时，也可用该模型：

$$Pe = \frac{u_1 L}{D_{\text{ea}}} < 4$$

式中， Pe 为 Péclet 数， D_{ea} 为反应器的轴向分散系数。

例 7-6 在直径为 20 cm，高度为 200 cm 的鼓泡塔淤浆反应器中进行例 7.4 的反应，计算下述条件下乙醇的转化率： $d_p = 0.01$ cm， $u_1 = 0.1$ cm/s， $u_g = 10$ cm/s， $D_e = 4.16 \times 10^{-6}$ cm²/s， $\rho_p = 1.8$ g/cm³， $k_1 a_B = 0.052$ s⁻¹， $k_s = 0.04$ cm/s， $k_1 = 0.0177$ cm³/(g·sec)， $w = 0.05$ g/cm³， $q = 0.1$ ， $a_{\text{lo}} = 0$ ， $D_{\text{ea}} = 89.5$ cm²/s。

解：判断全混流模型是否适用：

$$Pe = \frac{u_1 L}{D_{\text{ea}}} = \frac{0.1 \times 200}{89.5} = 0.224 < 4$$

所以可采用全混流模型计算。

计算需用量纲为一数群：

$$\alpha_{gl} = \frac{0.052 \times 200}{0.1} = 104$$

$$\alpha_{ls} = 0.04 \times \frac{6 \times 5 \times 0.01}{1.8 \times 10^{-2}} \times \frac{200}{0.01} = 1333$$

$$\alpha_r = \frac{wk_1 L}{u_1} = \frac{0.05 \times 0.0177 \times 200}{0.1} = 1.77$$

$$\Phi = \frac{R_0}{3} \sqrt{\frac{\rho_p k_1}{D_e}} = \frac{5 \times 10^{-3}}{3} \sqrt{\frac{1.8 \times 0.0177}{4.16 \times 10^{-6}}} = 0.146$$

因为 $\Phi < 0.2$ ，所以催化剂效率因子 $\eta_i = 1$ 则：

$$\beta_{ls} = \frac{1.77 \times 1 \times 1333}{1.77 \times 1 + 1333} = 1.77$$

乙醇转化率为：

$$x_B = q\beta_{ls} \left(\frac{\alpha_{l0} + \alpha_{gl}}{1 + \alpha_{gl} + \beta_{ls}} \right) = 0.1 \times 1.77 \times \frac{0 + 104}{1 + 104 + 1.77} = 0.17$$

参 考 文 献

[1] 耶蒂什特夏著，气液固反应器设计，萧明威，单渊复译，北京：烃加工出版社，1989 第一章

[2] 袁渭康等，化学工程手册，第 2 版，第 25 篇：反应动力学及反应器，北京：化学工业出版社，1996:171~184.

[3] Ramachandran P A, Chaudhari R V. Predicting Performance of Three-Phase Catalytic Reactors. Chem Eng, 1980, 12: 74~85

[4] Ramachandran P A, Chaudhari R V. Estimation of Batch Time of a Semi-Batch Three-Phase Slurry reactor. Chem Eng J, 1980, 20: 75~78

[5] Ramachandran P A, Smith J M. Mixing Cell Method for Design of Trickle Bed Reactors. Chem Eng J, 1979, 17: 91~99

[6] Goto S, Smith J M. Analysis of Three-Phase Packed-Bed Reactors. AIChE J, 1978, 24: 294~301

[7] Goto S, Wataba S, Matsubara M. The Role of Mass Transfer in Trickle-Bed Reactors. Can J Chem Eng, 1976, 54: 551~555

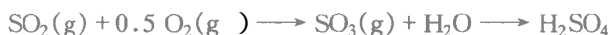
习 题

7-1 在 1.3 MPa 及 120 °C 下, 纯氢与液体苯胺在镍催化剂上进行加氢反应:



此反应对氢为一级, 对苯胺为零级, 反应速率常数 $k_{ap} = 38.6 \text{ s}^{-1}$ 。催化剂颗粒直径为 1 mm, 内扩散阻力可忽略。床层中气含率为 0.1, 催化剂体积分数为 0.2。已知气液界面液侧传质系数 $k_{Al0} = 0.02 \text{ s}^{-1}$, 液固传质系数 $k_s = 0.07 \text{ cm/s}$ 。液相中与气相平衡的氢浓度为 $3.56 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ 。计算氢的表观反应速率。

7-2 在淤浆反应器中以活性炭作催化剂, SO_2 与 O_2 发生如下反应:



原料气由 SO_2 、 O_2 、 N_2 组成, 其中 O_2 的体积分数为 21%。气体自反应器底部进入淤浆床, 气泡直径 $d_p = 3 \text{ mm}$ 。反应温度为 25°C, 压力为 0.1 MPa。实验发现反应速率对 O_2 为一级, 对 SO_2 为零级。活性炭颗粒密度 $\rho_p = 0.8 \text{ g/cm}^3$, 单位体积液体中气泡体积 $V_p = 0.07 \text{ cm}^3(\text{g})/\text{cm}^3(\text{l})$ 。在 25 °C 下, O_2 在水中的溶解度参数 $H' = 35.4$ 。实验中采用了两种不同尺寸的活性炭颗粒, 直径分别为 0.099 mm 和 0.030 mm。试根据下表所列的实验数据确定气液界面到液主体的传质系数 k_{Al0} 。

活性炭粒径/mm	活性炭含量/(g·cm ⁻³)	$-r_{\text{O}_2} \times 10^9 / (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$
0.099	0.0131	8.4
0.099	0.0056	4.22
0.099	0.002 22	1.78
0.030	0.0370	21.0
0.030	0.0111	10.4
0.030	0.0056	7.44
0.030	0.002 78	4.11
0.030	0.001 39	2.33

7-3 用双混合式反应器研究淤浆反应动力学, 反应器内液体中含

有悬浮的催化剂颗粒，高浓度的反应物 B 与 0.1 MPa 的纯气体 A 接触，当液体体积为 200 cm³ 时，获得了下列结果：

实验编号	气液界面积 /cm ²	催化剂浓度 /[g·(cm ³ 液体) ⁻¹]	反应速率 /(mol·cm ⁻³ ·h ⁻¹)
1	10	0.1	10
2	10	0.5	25
3	50	0.1	2.5
4	50	0.5	10

已知在催化剂表面上进行的反应为快速反应，推导一个以单位淤浆体积为基准的反应速率式，假如过程有控制步骤的话，试指出属于哪一种阻力控制？

7-4 在一半间歇操作的淤浆反应器中，在 1 MPa 压力下用纯氧将稀水溶液中的乙醇氧化为乙酸：



该反应对氧为一级，对乙醇为零级。催化剂为粒度 0.1 mm 的 Pd/Al₂O₃，催化剂用量为 0.6 g/cm³ 反应温度为 30℃，此温度下反应速率常数 $k = 0.0177 \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{s})$ 。已知：氧的粒内有效扩散系数 $D_e = 4.16 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，催化剂颗粒密度 $\rho_p = 1.8 \text{ g/cm}^3$ 传质系数 $k_{\text{AlO}a_B} = 0.068 \text{ s}^{-1}$ ， $k_s = 0.05 \text{ cm/s}$ 。氧在溶液中的亨利常数 $H_A = 8.6 \times 10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{cm}^3/\text{mol}$ 。

计算乙醇转化率达 50% 所需的反应时间。

7-5 在一气液相均为连续进出料的淤浆反应器中进行苯胺加氢反应，催化剂为粒径 $d_p = 0.3 \text{ mm}$ 、浸渍在多孔粘土颗粒上的镍催化剂，反应速率方程为：

$$-r_A = kc_A$$

$$k = 50 \text{ cm}^3/(\text{g cat} \cdot \text{s})$$

反应器高度 $L = 2 \text{ m}$ ，催化剂体积分数 $\varepsilon_s = 0.2$ 操作压力 $p = 1 \text{ MPa}$ 液相表观流速 $u_l = 0.1 \text{ cm/s}$ ，气液相流型均可视为全混流，计算苯氨的转化率。

其他数据：

气相进料为纯氢，亨利常数 $H_A = 2.85 \times 10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{cm}^3/\text{mol}$ ；

液相进料浓度 $c_{\text{BlO}} = 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ ；

催化剂颗粒密度 $\rho_p = 0.75 \text{ g/cm}^3$, 粒内有效扩散系数 $D_e = 8.35 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$;

传质系数 : $k_{A0} a_B = 0.02 \text{ s}^{-1}$, $k_s = 0.07 \text{ cm/s}$ 。

第八章 复杂反应体系的动力学分析

前面各章节中，在研究化学反应的特征及传递过程和操作条件对反应结果的影响时，涉及的大多为 $A \rightarrow B$, $A \rightarrow B \rightarrow C$ 等比较简单的反应过程。这主要是为了对复杂的实际过程进行分解和简化，以便于进行单因素研究。在实际工业反应过程中，虽然也有如上述反应模式所示的比较简单情况，但大量遇到的是比上述模式复杂得多的反应过程。随着石油化工和生物化工的发展，复杂反应体系的研究日益引起人们的重视。在研究复杂反应体系的动力学时，将会面临两个方面的困难：

(1) 各组分之间互相偶联。如图 8.1 所示的各组分之间高度偶联的复杂反应体系，在石油化学和生物化学领域里颇为常见。图 8.1(b) 为可逆反应体系的最一般情况，当组分数为 n 时，最大反应数可达 $n \times (n-1)$ 。图 8.1(c) 为包含不可逆步骤的复杂反应体系。图中的组分 A_i 可能是各种异构体，或者这些图式仅为更复杂情况的简化模型。对这类反应体系很难用通常的方法进行分解，以研究各个反应的动力学规律。

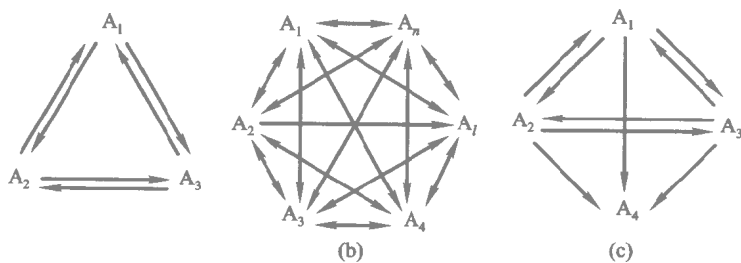


图 8.1 单分子复杂反应体系

(2) 反应组分数和反应数极大，如在一些炼油催化过程中，可能有成千上万种物质参与成千上万种反应，很难对反应过程作出如实的描述。又如在聚合反应过程中，虽然反应物仅为一种或几种单体，但反应产物却是可能有很宽相对分子质量分布的聚合物，即反应产物的数目可能是极其巨大的，要研究每种具有不同相对分子质量的聚合物的生成规律也是极其困难的。

前一种困难是通过组分空间进行线性变换以解除组分之间的偶联来克服的；后一种困难则是通过对组分进行集总 (lumping) 来克服的。本章将就这些方面的发展情况和取得的成就作些介绍。

第一节 单分子可逆反应网络的动力学分析

Wei 和 Prater^[1,2] 从分析单分子可逆反应体系的结构出发，将这类高度偶联的体系转换成一个各组分之间完全不偶联的虚拟体系，发展了一种由较少的实验数据确定反应速率常数的方法。随后，他们又把这种方法推广到含有不可逆步骤的复杂反应体系^[3,4,5]。Wei-Prater 法提供了用数学工具解决化工问题的范例，已被许多研究者用于复杂反应体系的动力学研究，如二甲苯异构化动力学的测定^[6]，催化重整集总动力学模型中各可逆子系统的动力学常数的测定^[7]，C₅、C₆ 正构烷烃异构化动力学的测定^[8,9] 等。

一、Wei-Prater 法的实质

对图 8.1(a) 所示的三组分可逆反应网络，设所有反应均为一级，则各组分的变化速率可用如下微分方程描述：

$$\begin{aligned}\frac{da_1}{dt} &= -(k_{12} + k_{13})a_1 + k_{21}a_2 + k_{31}a_3 \\ \frac{da_2}{dt} &= k_{12}a_1 - (k_{21} + k_{23})a_2 + k_{32}a_3 \\ \frac{da_3}{dt} &= k_{13}a_1 + k_{23}a_2 - (k_{31} + k_{32})a_3\end{aligned}\quad (8.1)$$

式中， a_i 表示各组分数量， k_{ij} 表示由 i 组分生成 j 组分的速率常数。上述描述方法不难推广到 n 元体系，为叙述方便，下文仅限于三元体系。

如果所有速率常数 k_{ij} 已知，上述单分子反应体系的求解，在数学上即归结为求解式 (8.1) 所示的线性常微分方程组，这并无困难，其通解为：

$$\begin{aligned}a_1 &= a_1^* + C_{11}e^{-\lambda_1 t} + C_{12}e^{-\lambda_2 t} \\ a_2 &= a_2^* + C_{21}e^{-\lambda_1 t} + C_{22}e^{-\lambda_2 t} \\ a_3 &= a_3^* + C_{31}e^{-\lambda_1 t} + C_{32}e^{-\lambda_2 t}\end{aligned}\quad (8.2)$$

式中， a_i^* 为各组分的化学平衡浓度， λ_i 称为特征衰减常数，是反应速率常数的函数，所有指数项前面的系数 C_{11}, \dots, C_{32} 则由反应速率常数和各

组分的初始浓度确定, 由式 (8.2) 即可求得任一时刻各组分的浓度 a_i 。

但更为重要的是与上述问题相反的问题, 即如何根据各组分浓度随时间变化的实验数据确定所有速率常数。这是一个困难得多的问题。

由速率方程 (8.1) 可知, 在多元可逆反应体系中, 各组分之间是高度偶联的, 即任一组分 A_i 浓度的变化速率不仅和 A_i 本身的浓度 a_i 有关, 而且和其他组分的浓度 $a_j (i \neq j)$ 都有关。虽然从理论上讲, 可以在转化率足够低的条件下测定组分 A_i 到 A_j 的初始生成速率, 再用线性化方法来确定 k_{ij} , 但为了获得足够接近时间零点的组成变化, 在组成分析方面所遇到的困难限制了这种方法的应用。一般说来, 对复杂体系不可能用这种方法得到一组完整的不互相矛盾的速率常数, 而且由组成 - 时间曲线的初始斜率确定的速率常数对实验误差也是非常敏感的。

当然也可以用曲线拟合技术处理实验数据来得到反应速率常数, 但对这样一种高度偶联的体系, 往往可以用一组以上的不同 k_{ij} 值同样好地拟合同一组实验数据, 而在预测与实验数据不同组成区域里的反应结果时 却会如图 8.2 所示, 出现很大的差异。因此, 把用这种方法得到的速率常数应用于原实验组成范围以外时, 可能会有风险。

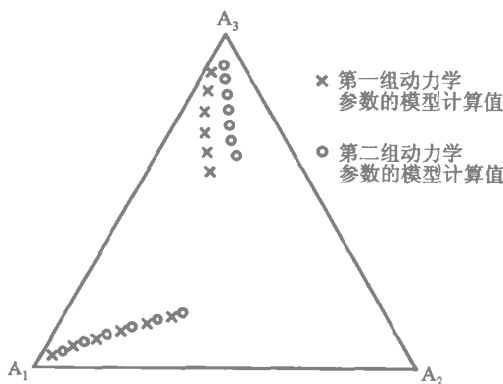
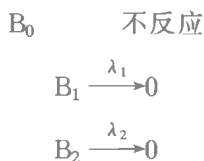


图 8.2 曲线拟合求取速率常数的缺陷

Wei - Prater 法的实质是从分析单分子可逆反应体系的结构出发, 通过线性变换将上述高度偶联的体系 (称为 A 体系) 转换成一个各组分之间完全不偶联的虚拟体系 (称为 B 体系) 即在 B 体系中任何一个组分 B_i 的量 b_i 的变化既不影响其他品种 B_j 的量的变化, 也不受 B_j 的量的变化的影响。

例如, 可设想一和图 8.1(a) 所示的三元体系等价的由 B_0 、 B_1 、 B_2 组成

的三元体系，具有如下特征：



该体系各组分的速率方程是：

$$\begin{aligned} \frac{db_0}{dt} &= 0 \\ \frac{db_1}{dt} &= -\lambda_1 b_1 \\ \frac{db_2}{dt} &= -\lambda_2 b_2 \end{aligned} \quad (8.3)$$

这样的体系即具有我们所希望的组分之间完全不偶联的性质。

上述变换可以用流体力学体系来帮助说明。三元可逆反应体系的流体力学模拟体系如图 8.3(a)所示。三个圆筒底部互相连通，所以两圆筒间流量将正比于流体的高度差；其比例常数类似于反应体系的速率常数。设圆筒 i 的横截面积正比于组分 A_i 的平衡浓度，在此模拟体系中各圆筒内流体的体积即类似于组分 A_i 的量。可以用一组类似于式 (8.1) 的方程来描述该流体力学体系。由 A 体系到 B 体系的变换相当于图 8.3(a) 所示的流体力学体系到图 8.3(b) 所示的较简单的流体力学体系的变换。图 8.3(b) 的系统是由一内部流体静止的圆筒和两个互不相连的底部泄漏的圆筒组成，显然，研究此系统要比原系统简单得多。

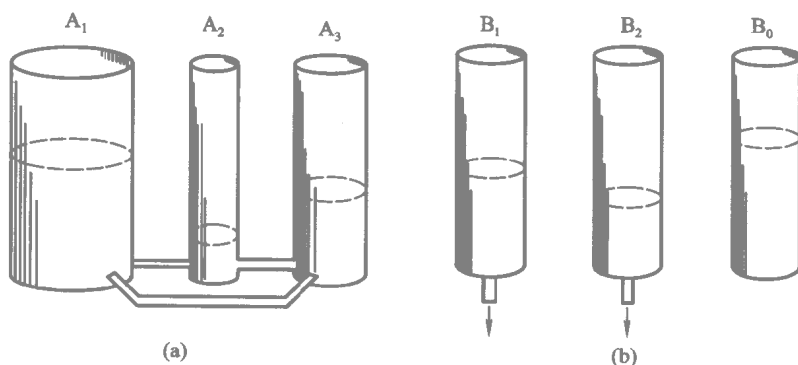


图 8.3 三元单分子可逆反应体系的流体力学模拟体系

现在的问题是 :① 如何通过实验确定 A 体系到 B 体系的变换 ;② 如何测定 B 体系的速率常数 λ_i ;③ 如何由 B 体系的速率常数 λ_i 变换成 A 体系的速率常数 k_{ij} 。

二、单分子可逆反应体系的几何特征

为了回答上面的问题,需要先介绍一下可逆单分子体系的几何结构。利用矩阵形式来表示方程(8.1)可使几何解释变得容易。这一改变实际上代表了一种新的处理方法,而不仅仅是使用一种简缩的标记方式。

方程(8.1)的矩阵形式为:

$$\begin{pmatrix} \frac{da_1}{dt} \\ \frac{da_2}{dt} \\ \frac{da_3}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(k_{12} + k_{13}) & k_{21} & k_{31} \\ k_{12} & -(k_{21} + k_{23}) & k_{32} \\ k_{13} & k_{23} & -(k_{31} + k_{32}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \quad (8.4)$$

列向量

$$\begin{pmatrix} \frac{da_1}{dt} \\ \frac{da_2}{dt} \\ \frac{da_3}{dt} \end{pmatrix} \quad \text{和} \quad \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$

可以解释为三维空间里的向量。在图 8.4 所示的三维坐标体系中,以组分 A_i 为坐标轴,列向量 $\alpha = (a_1 \ a_2 \ a_3)^T$ 为一由原点指向在各坐标轴上的坐标为 a_1, a_2, a_3 的组成点的向量。

用 K 标记方程(8.4)中的方阵:

$$K = \begin{pmatrix} -(k_{12} + k_{13}) & k_{21} & k_{31} \\ k_{12} & -(k_{21} + k_{23}) & k_{32} \\ k_{13} & k_{23} & -(k_{31} + k_{32}) \end{pmatrix} \quad (8.5)$$

于是式(8.4)被简化成如下形式:

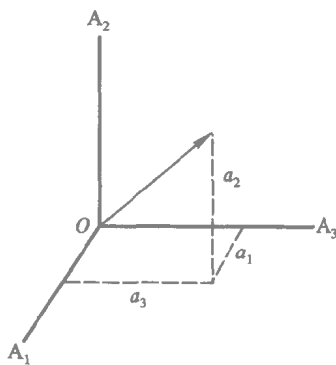


图 8.4 组成向量的表示

$$\frac{d\alpha}{dt} = K\alpha \quad (8.6)$$

将式 (8.1) 和式 (8.6) 相比较可见两种标记方法的差别。在方程 (8.1) 中各组分的量是分别考虑的, 而在方程 (8.6) 中所有组分被作为一个整体, 即向量 α 来处理了; 在方程 (8.1) 中每个方程分别描绘了各组分的变化速率, 而在式 (8.6) 中矩阵 K 可视为对向量 α 进行变换的一个算子, 因此它也可被认为是一个整体。

对这类反应体系物理上有两个约束: 反应体系总质量守恒; 各组分不会出现负量。若用摩尔分数表示各组分的量, 约束可表示为:

$$\sum_{i=1}^3 a_i = 1 \quad (8.7)$$

约束可表示为

$$a_i \geq 0 \quad (8.8)$$

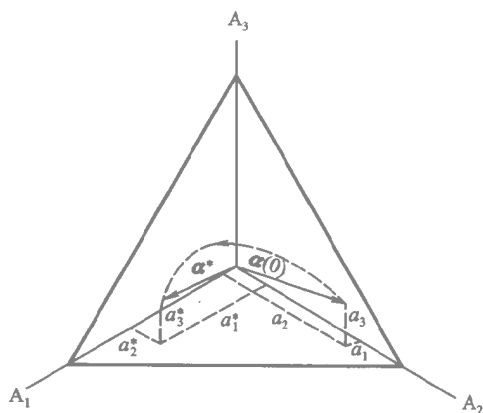


图 8.5 三维空间的反应三角形

这些约束的几何意义是: 约束①限制了向量 α 的终点必在通过点 $(1,0,0)$ 、 $(0,1,0)$ 和 $(0,0,1)$ 的平面上; 约束②则进一步限制了向量 α 的终点是在此平面位于第一卦限内的那一部分上, 即图 8.5 所示的等边三角形上。此三角形称为反应三角形, 此三角形所在的平面称为反应平面或相平面。随着反应的进行, 初始组成向量 $\alpha(0)$ 终端的组成点沿反应平面向平衡组成向量 α^* 终端所在的平衡点移动。组成点移动轨迹曲线始终位于反应三角形上, 该曲线称为特定初始组成的反应途径。可见, 比组

分空间少一维的反应平面就足以描述该反应体系的行为。

三、速率常数矩阵的特征方向

为了完成 A 体系到 B 体系的变换，需要对组分之间的偶联作出几何解释。

根据式 (8.6) 以 K 左乘 α 等于计算一个新向量 α' 即 α 随时间的变化率。如果忽略 K 的各元素的量纲, K 则为一个算子, 它通过旋转和长度变化将图 8.6 所示的组成空间中的向量 α 变换成一个新向量 $\alpha' =$

$$\frac{d\alpha}{dt}$$

在一个时间增量以后, 向量 α 变成 $\alpha + d\alpha$ 而

$$d\alpha = K\alpha dt = \alpha' dt \quad (8.9)$$

考察一个仅包含一个组分, 如组分 A_2 的组成向量

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

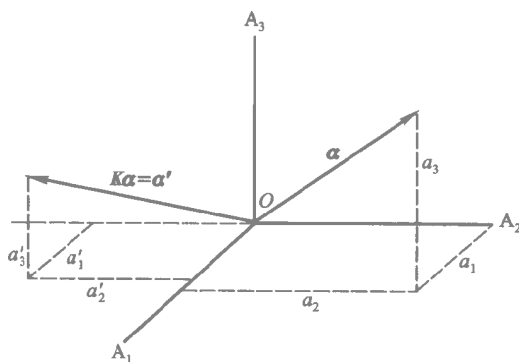
发生反应时会发生什么情况。式 (8.1) 表明当一纯组分发生反应时, 除该组分的量发生变化外, 其他组分的量也会发生变化。因此, 由一纯组分向量导出的向量 $d\alpha$ 必然包含别的组分。向量 α' ($d\alpha$ 是它的一极微小长度) 系由 α 经二次几何变化导出: ① 不会将新组分引入该向量的长度变化; ② 会将新组分引入的旋转变换。因此, 任何组分 A_i 的纯组分向量总要被 K 矩阵旋转。各组分之间偶联的几何意义就是用 K 对纯组分向量进行变换时组成向量发生的旋转。

除纯组分向量外, 组成空间里的其他组成向量, 一般也要被 K 旋转, 如图 8.6 所示。但是, 对一可逆的 n 元单分子反应体系, 在组成空间里总会存在 n 个独立的方向, 位于这些方向上的向量在 K 的作用下只发生长度的变化, 而不被 K 旋转。这些方向即矩阵 K 的特征方向。令 α_j^+ 是第 j 个特征方向上的任意向量, 则:

$$K\alpha_j^+ = -\lambda_j\alpha_j^+ \quad (8.10)$$

把式 (8.6) 和上式结合起来, 可得到:

$$\frac{d\alpha_j^+}{dt} = K\alpha_j^+ = -\lambda_j\alpha_j^+ \quad (8.11)$$

图 8.6 $\alpha' = K\alpha$ 的几何解释

可见,特征方向具有我们十分希望的 α_j^+ 的变化速率仅仅与 α_j^+ 本身有关的性质,它是与沿着其他特征方向的向量完全不偶联的。

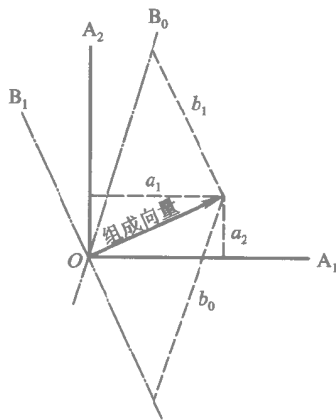
在 n 维空间中任何 n 个相互独立的坐标轴都可以用来将一个向量的各分量表示成一个列向量。因此, n 个独立的特征向量也可以构成一组空间坐标,这些坐标轴可以被解释为一组虚拟的组分 $B_j (j=0, 1, \dots, n-1)$ 每一 B_j 组分均是 A_i 组分的一种特殊的组合。这种坐标体系被称为特征体系或 B 体系。与之对应,以一组纯组分 A_i 为坐标轴的坐标体系被称为自然体系或 A 体系。

令各个特征方向上的某个特定向量为这个方向上的单位向量,每种特征组分 B_j 的量可表示为 j 特征方向上单位向量的倍数,记为 b_j ,那么组成向量就可表示成 B 坐标系中

的一个列向量 β :

$$\beta = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}$$

图 8.7 表示在 A, B 两种坐标系中同一组成向量的分量的转化。特征组分 B_j 的量可以为负值,如图 8.7 中的 b_1 这不会在物理解释上引起什么困难,因为它们并不代表实际的化学组分。必须记住, α 和 β 只是同一向量在不同坐标系

图 8.7 组成向量在 A 坐标系和 B 坐标系中的分量转换

中的不同表示，而这向量在空间仍是确定的。

用 A 坐标系中的一个列向量表示第 j 个特征方向上的单位向量，记为 x_j ，则对 j 特征方向上的任何向量 α_j^+ ，有：

$$\alpha_j^+ = b_j x_j \quad (8.12)$$

将此式代入式 (8.11) 得：

$$\frac{d(b_j x_j)}{dt} = \frac{db_j}{dt} x_j = -\lambda_j b_j x_j \quad (8.13)$$

因为单位向量 x_j 是常量，故有：

$$\frac{db_j}{dt} = -\lambda_j b_j \quad (8.14)$$

可见，虚拟组分 B_j 的量的变化和其他 B 组分是完全无关的。对三元系有：

$$\begin{aligned} \frac{db_0}{dt} &= -\lambda_0 b_0 \\ \frac{db_1}{dt} &= -\lambda_1 b_1 \\ \frac{db_2}{dt} &= -\lambda_2 b_2 \end{aligned} \quad (8.15)$$

上式的解为：

$$\begin{aligned} b_0 &= b_0^0 e^{-\lambda_0 t} \\ b_1 &= b_1^0 e^{-\lambda_1 t} \\ b_2 &= b_2^0 e^{-\lambda_2 t} \end{aligned} \quad (8.16)$$

因为系统质量守恒，必然所有 $\lambda_j \geq 0$ 且至少有一特征根如 $\lambda_0 = 0$ 。

对平衡组成 α^* 有：

$$\frac{d\alpha^*}{dt} = 0$$

即：

$$K\alpha^* = 0 = 0\alpha^* \quad (8.17)$$

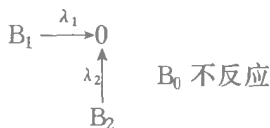
因此，平衡组成向量 α^* 是系统的一个特征向量，且其特征根为 0 故有：

$$\frac{db_0}{dt} = 0$$

即：

$$b_0 = b_0^0$$

对三元系，特征体系可表示成如下图式：



可见体系的全部质量由平衡虚拟组分 B_0 占有，其他特征组分均不占有质量，它们仅仅是体系偏离平衡的一种量度。故各单位特征向量必然满足：

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 x_{i0} &= 1 \\ \sum_{i=1}^3 x_{ij} &= 0 \quad (j=1, 2) \end{aligned} \quad (8.18)$$

因此除 x_0 外特征向量 x_j 必然包含负元素，它们不在 A 坐标系的正卦限内，也不代表现实的组成，但能利用可实现某些特殊反应途径的初始组成向量确定特征向量 x_j 。

四、自然体系和特征体系之间的组成变换

为了利用 B 体系的速率规律的简便性，需要一种在 A、B 体系之间进行组成变换的方法。任一向量 α 均可表示为沿各特征方向的一组向量 α_j^+ 的和，即：

$$\alpha = \sum_{j=0}^2 \alpha_j^+ \quad (8.19)$$

将式 8.12 代入上式得：

$$\alpha = \sum_{j=0}^2 b_j x_j \quad (8.20)$$

利用向量的分量形式重写式 (8.20)

$$\begin{aligned} a_1 &= \sum_{j=0}^2 b_j x_{1j} \\ a_2 &= \sum_{j=0}^2 b_j x_{2j} \\ a_3 &= \sum_{j=0}^2 b_j x_{3j} \end{aligned} \quad (8.21)$$

于是, 可将式 (8.20) 写成矩阵和向量的乘积形式:

$$\alpha = X\beta \quad (8.22)$$

式中 X 是特征向量矩阵:

$$X = \begin{pmatrix} x_{10} & x_{11} & x_{12} \\ x_{20} & x_{21} & x_{22} \\ x_{30} & x_{31} & x_{32} \end{pmatrix} \quad (8.23)$$

由式 (8.22) 可得:

$$\beta = X^{-1}\alpha \quad (8.24)$$

如何通过实验确定除平衡组成向量外的单位特征向量呢? 下面说明单位特征向量和直线反应途径之间的联系。

平衡组成向量 x_0 的终端将位于反应三角形上, 因为它代表一种真实的组成, 占有了系统的全部质量。而其他特征向量对系统的质量没有贡献, 所以它们不可能有垂直于反应平面的分量, 必然位于平行于它的平面上。因此, 如果将特征向量 x_1 和 x_2 平行移动到 x_0 的终端 (平衡点), 它们将完全落在反应平面上, 如图 8.8(a) 中的 x'_1 和 x'_2 。

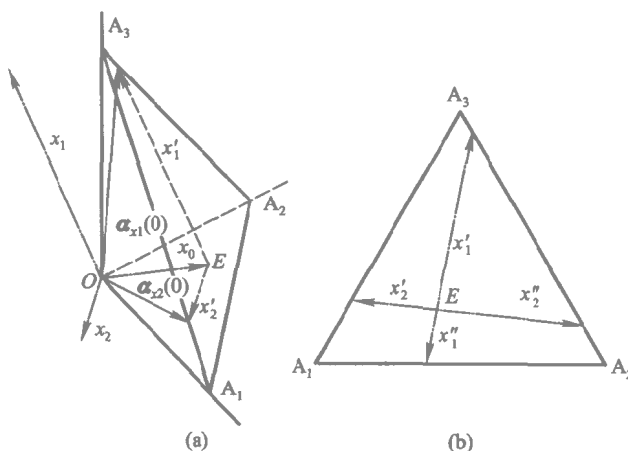


图 8.8 直线反应轨道和特征向量的关系

x'_1 和 x'_2 即为直线反应轨道, 初始组成为 $\alpha_{x1}(0)$ 和 $\alpha_{x2}(0)$ 的反应物将分别沿此二直线反应轨道到达平衡点。图 8.8(b) 中的 x''_1 和 x''_2 分别为 x'_1 和 x'_2 的延长线, 它们也代表直线反应轨道。由图 8.8(a) 可见:

$$\alpha_{x_1}(0) = x_0 + x_1$$

$$\alpha_{x_2}(0) = x_0 + x_2 \quad (8.25)$$

因此, 通过实验确定直线反应轨道后即可求得特征向量。

在实验确定直线反应轨道时, 可用任意组成的反应物, 例如某种纯组分进行第一次实验, 将反应过程中组成的变化标绘在反应三角形上, 得一曲线反应轨道, 如图 8.9 中的曲线 A_1E 。由于所有曲线反应轨道都将和慢直线反应轨道相切于平衡点 E 故可以把平衡点附近的实验组成点拟合成直线并外推到反应三角形的边界, 得到新的初始组成点 D , 再进行第二

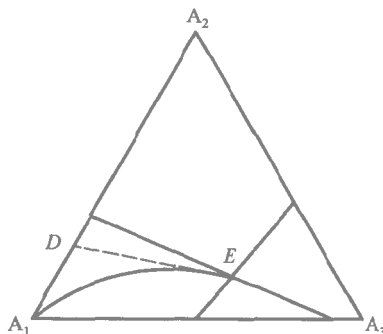


图 8.9 会聚法确定直线反应轨道

次实验, 所得到的反应轨道将较接近直线反应轨道。如此重复数次, 直至反应轨道基本上为一直线, 然后由获得直线反应轨道的初始组成向量 $\alpha_{x_1}(0)$ 求得 x_1 。这种寻找直线反应轨道的方法称为会聚法。

在第一特征向量 x_1 被确定后, 可利用特征向量之间的正交性确定第二特征向量 x_2 。在数学上可以证明^[1] 矩阵 K 的所有非零特征根对应的特征向量是通过度量矩阵 A 相互正交的, 度量矩阵 $A = D^{-1} = \text{diag}\left(\frac{1}{a_1^*}, \frac{1}{a_2^*}, \frac{1}{a_3^*}\right)$, 即有:

$$x_1^T D^{-1} x_2 = 0 \quad (8.26)$$

对三元体系, 特征向量的 A 正交性可用图 8.10 说明。图中反应三角形

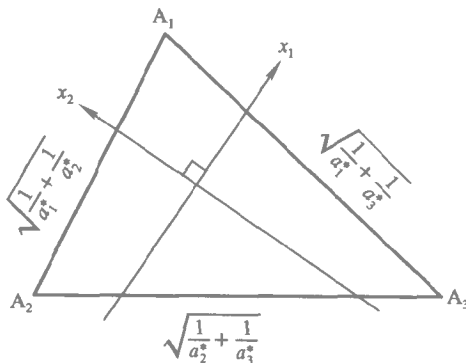


图 8.10 直线反应轨道的正交性

各边的长度分别为 $\sqrt{\frac{1}{a_1^*} + \frac{1}{a_2^*}}$ 、 $\sqrt{\frac{1}{a_2^*} + \frac{1}{a_3^*}}$ 、 $\sqrt{\frac{1}{a_3^*} + \frac{1}{a_1^*}}$ ，在此歪边三角形中，快、慢直线反应轨道相互垂直。因此，慢直线反应轨道确定后，通过作图也可确定快直线反应轨道及第二特征向量 x_2 。

五、特征根的确定和反应速率常数的计算

由上两节所述可知，B 体系中组成向量随时间的变化可表示为：

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 \\ b_1^0 e^{-\lambda_1 t} \\ b_2^0 e^{-\lambda_2 t} \end{pmatrix} \quad (8.27)$$

将此式和 $X = (x_0 \quad x_1 \quad x_2)$ 代入 $\alpha = X\beta$ 得：

$$\alpha(t) = x_0 + b_1^0 e^{-\lambda_1 t} x_1 + b_2^0 e^{-\lambda_2 t} x_2 \quad (8.28)$$

当 $b_1^0 = 1, b_2^0 = 0$ ，即初始组成向量没有投影在第二特征向量上的分量时，有：

$$\alpha_{x_1}(t) = x_0 + e^{-\lambda_1 t} x_1 \quad (8.29)$$

当 $b_1^0 = 0, b_2^0 = 1$ ，即初始组成向量没有投影在第一特征向量上的分量时，有：

$$\alpha_{x_2}(t) = x_0 + e^{-\lambda_2 t} x_2 \quad (8.30)$$

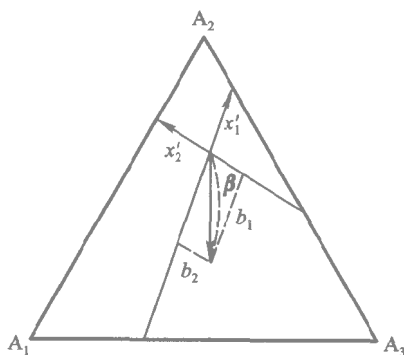
式 (8.29) 和式 (8.30) 即为向平衡点移动的直线反应轨道的方程。

在 B 体系中，因为组分 B_0 不随时间衰减，所以这一坐标可以取消，而以直线反应轨道作为 B 体系的一组坐标轴，并以平衡点作为原点，如图 8.11 所示。于是，任何组分的反应物的反应轨道都可以分解成沿 x'_1 轴缓慢衰减的部分：

$$b_1 = b_1^0 e^{-\lambda_1 t} \quad (8.31)$$

和沿 x'_2 轴迅速衰减的部分：图 8.11 由直线反应轨道构成的斜交坐标系

$$b_2 = b_2^0 e^{-\lambda_2 t} \quad (8.32)$$



将式 (8.31) 和式 (8.32) 两边取对数得：

$$\ln b_1 = \ln b_1^0 - \lambda_1 t \quad (8.33)$$

和

$$\ln b_2 = \ln b_2^0 - \lambda_2 t \quad (8.34)$$

因此，只需将实验得到的反应轨道上的组成点，用式 (8.24) 由 A 坐标系变换到 B 坐标系 再将 $\ln b_1$ 和 $\ln b_2$ 对反应时间标绘，所得直线之斜率即为反应速率常数矩阵的特征根 λ_1 和 λ_2 。

特征体系的速率常数矩阵是以 $-\lambda_j$ 为对角线元素的对角矩阵 Λ ：

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\lambda_1 & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda_2 \end{pmatrix} \quad (8.35)$$

将 Λ 矩阵中每个元素除以 λ_2 得：

$$\Lambda' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\lambda_1}{\lambda_2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8.36)$$

将式 8.33 和式 8.34 联立 消去 t 并重新整理得：

$$\ln b_1 = \ln \frac{b_1^0}{(b_2^0)^{\frac{\lambda_1}{\lambda_2}}} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \ln b_2 \quad (8.37)$$

将 $\ln b_1$ 对 $\ln b_2$ 作图，直线的斜率为 $\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ ，由此可求得 Λ' 。在实际应用时，求 Λ' 比求 Λ 方便，因为不需要精确测定反应时间。

根据特征向量的定义，有：

$$Kx_j = -\lambda_j x_j \quad (j=0, 1, 2) \quad (8.38)$$

上式所示的三个方程，可用矩阵 Λ 和 K 表示为：

$$KX = K(x_0 \quad x_1 \quad x_2) = (0x_0 \quad -\lambda_1 x_1 \quad -\lambda_2 x_2) = X\Lambda \quad (8.39)$$

用矩阵 X^{-1} 右乘上式的两边，即可得到速率常数矩阵：

$$K = X\Lambda X^{-1} \quad (8.40)$$

将 $\Lambda = \lambda_2 \Lambda'$ 代入上式得：

$$K = \lambda_2 X \Lambda' X^{-1}$$

令

$$K' = X \Lambda' X^{-1} \quad (8.41)$$

称为相对速率常数矩阵。

例 8-1 研究丁烯在 Al_2O_3 上的异构化动力学时, 用顺-2-丁烯进行第一次实验, 测得不同时间的组成数据如下所列:

t_0	t_1	t_2	t_3	t_4
$\begin{pmatrix} 0.0000 \\ 1.0000 \\ 0.0000 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0387 \\ 0.9191 \\ 0.0422 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0543 \\ 0.8897 \\ 0.0560 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0703 \\ 0.8477 \\ 0.0820 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0854 \\ 0.8177 \\ 0.0969 \end{pmatrix}$
t_5	t_6	t_7	t_8	
$\begin{pmatrix} 0.1396 \\ 0.6603 \\ 0.2001 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.1411 \\ 0.6487 \\ 0.2102 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.1468 \\ 0.6354 \\ 0.2178 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.1620 \\ 0.5230 \\ 0.3150 \end{pmatrix}$	

将上述数据标绘的反应轨道在平衡点作切线求得第二次实验的初始组成, 直至初始组成为

$$\alpha_{x1}(0) = \begin{pmatrix} 0.3492 \\ 0.6508 \\ 0.0000 \end{pmatrix}$$

时, 所得反应轨道为直线。上列向量中组分的次序为 1-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯。该体系的平衡组成可由热力学计算得到:

$$\alpha^* = x_0 = \begin{pmatrix} 0.1436 \\ 0.3213 \\ 0.5351 \end{pmatrix}$$

求相对速率常数矩阵 K' 。

解: 由式 (8.25) 求得:

$$\begin{aligned} x_1 &= \alpha_{x1}(0) - x_0 \\ &= \begin{pmatrix} 0.3492 \\ 0.6508 \\ 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0.1436 \\ 0.3213 \\ 0.5351 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0.2056 \\ 0.3295 \\ -0.5351 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

利用特征向量之间的 Λ 正交性有:

$$x_1^T D^{-1} x_2 = 0$$

即：

$$(x_{11} \quad x_{21} \quad x_{31}) \begin{pmatrix} \frac{1}{a_1^*} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a_2^*} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{a_3^*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{12} \\ x_{22} \\ x_{32} \end{pmatrix} = 0$$

将上式展开得：

$$\frac{x_{11}x_{12}}{a_1^*} + \frac{x_{21}x_{22}}{a_2^*} + \frac{x_{31}x_{32}}{a_3^*} = 0$$

将 x_{i1} 和 a_i^* 代入上式：

$$1.4318x_{12} + 1.0255x_{22} - x_{32} = 0 \quad (\text{A})$$

因除平衡组成向量外的特征向量不占有实际质量，故其三分量之和为零：

$$x_{12} + x_{22} + x_{32} = 0 \quad (\text{B})$$

因为特征向量代表组成空间的某一方向，故可任意指定一个分量，为简便令：

$$x_{12} = -a_1^* = -0.1436$$

再由式(A)和(B)求得：

$$x_{22} = 0.1724$$

$$x_{32} = -0.0288$$

于是：

$$\mathbf{x}_2 = \begin{pmatrix} -0.1436 \\ 0.1724 \\ -0.0288 \end{pmatrix}$$

故特征向量矩阵 \mathbf{X} 为：

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} 0.1436 & 0.2056 & -0.1436 \\ 0.3213 & 0.3295 & 0.1724 \\ 0.5351 & -0.5351 & -0.0288 \end{pmatrix}$$

其逆矩阵为：

$$\mathbf{X}^{-1} = \begin{pmatrix} 1.0000 & 1.0000 & 1.0000 \\ 1.2265 & 0.8784 & -0.8566 \\ -4.2077 & 2.2579 & -0.2264 \end{pmatrix}$$

利用式(8.24)将第一次实验得到的反应轨道上的组成向量 $\alpha(t)$ 转换成 $\beta(t)$ ，

t_0	t_1	t_2	t_3	t_4
$\begin{pmatrix} 1.0000 \\ 0.8784 \\ 2.2579 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0000 \\ 0.8187 \\ 1.9028 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0000 \\ 0.8001 \\ 1.7677 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0000 \\ 0.7607 \\ 1.6000 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0000 \\ 0.7400 \\ 1.4650 \end{pmatrix}$
t_5	t_6	t_7	t_8	
$\begin{pmatrix} 1.0000 \\ 0.5798 \\ 0.8696 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0000 \\ 0.5628 \\ 0.8234 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0000 \\ 0.5516 \\ 0.7677 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0000 \\ 0.3883 \\ 0.2728 \end{pmatrix}$	

将 $\ln b_1$ 和 $\ln b_2$ 标绘如图 8.12 所得直线之斜率为 $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 0.4796$, 故:

$$\mathbf{A}' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0.4796 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

相对速率常数矩阵 \mathbf{K}' 可由式 (8.41) 计算:

$$\mathbf{K}' = \mathbf{X} \mathbf{A}' \mathbf{X}^{-1} = \begin{pmatrix} -0.7245 & 0.2381 & 0.0515 \\ 0.5327 & -0.5273 & 0.1736 \\ 0.1918 & 0.2829 & -0.2251 \end{pmatrix}$$

若以 k'_{13} 作为基准 将矩阵 \mathbf{K}' 各元素除以 0.0515 得:

$$\mathbf{K}_r = \begin{pmatrix} -14.068 & 4.632 & 1.000 \\ 10.344 & -10.239 & 3.371 \\ 3.724 & 5.616 & -4.371 \end{pmatrix}$$

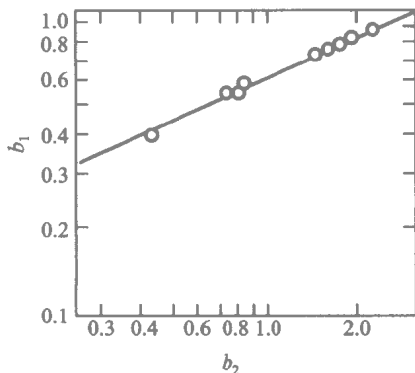


图 8.12 纯顺-2-丁烯为初始组成时 $\ln b_1$ 和 $\ln b_2$ 的关系

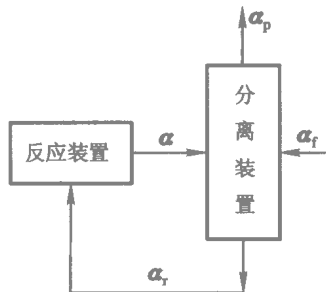


图 8.13 反应-分离装置

六、单分子可逆反应体系的一种工程模型

工业上实现上述多元可逆反应时，往往将反应装置与分离装置相连接，通过分离装置获得较为纯净的目的产品 A_1 其余组分进行循环 其流程如图 8.13 所示。陈敏恒等^[10,11]针对过程的这一特点，开发了一种工程模型，证明这类多元 (n 元) 可逆反应体系在这种情况下可视同于二元可逆反应体系，从而使动力学测定及过程计算大为简化。该工程模型已在二氯丁烯异构化过程开发中成功应用^[12]。

图 8.13 中 $\alpha_f, \alpha_p, \alpha_r, \alpha$ 分别表示原料、产品、循环流及反应器出口的组分浓度向量。反应在集中参数系统（单级理想混合反应器）中进行时，反应器内各组分浓度等于出口浓度，各组分的反应速率为：

$$r = f(\alpha) \quad (8.42)$$

式中 r 为反应速率向量。各组分浓度若用摩尔分数表示 浓度向量 α 应满足归一条件：

$$\sum_{i=1}^n a_i = 1 \quad (8.43)$$

就整个反应分离系统而言，连续定态条件下进料各组分都必须在反应装置内转化为 A_1 ，因而反应装置内各组分的反应速率必满足下列 $n-2$ 个定态约束条件：

$$\frac{r_i}{r_{i+1}} = \frac{a_{if} - a_{ip}}{a_{i+1,f} - a_{i+1,p}} \quad i = 2, 3, \dots, n-1 \quad (8.44)$$

由 n 个自变量 a_i 确定的系统，在归一条件和定态条件约束下，其自由度数为：

$$F = n - (n-2) - 1 = 1 \quad (8.45)$$

既然只有一个自由度，则各组分的反应速率可表示为：

$$r = \phi(a_1) \quad (8.46)$$

对组分 A_1 有：

$$r_1 = \phi_1(a_1) \quad (8.47)$$

对于一级可逆反应系统，可推导得到如下显式：

$$r_1 = K_c \left(1 - \frac{a_1}{a_1^*} \right) \quad (8.48)$$

宛如二元一级可逆反应系统的速率表达式，上式中的 K_c 称为综合速率常数。实测反应装置中的 a_1 和单位时间内产品 A_1 的产量就可求出 K_c ，获得可供工程应用的动力学方程。

当反应是在管式反应器中进行时，用积分形式处理，也可得到和二元可逆反应系统类似的动力学积分表达式。各组分在反应器中的反应量为：

$$\Delta \alpha = \psi(a_{r1}, \tau) \quad (8.49)$$

式中 τ 为反应器平均停留时间。对 A_1 有：

$$\Delta a_1 = \phi_1(a_{r1}, \tau) \quad (8.50)$$

对于一级可逆反应系统可推导得到：

$$\Delta a_1 = K_c(\tau) \left(1 - \frac{a_{r1}}{a_1^*} \right) \quad (8.51)$$

具有和二元一级反应系统的动力学积分表达式类似的形式。

第二节 复杂反应体系的集总动力学模型

一、集总动力学模型的概况

许多工业反应过程，例如催化裂化、催化重整、加氢裂化等石油炼制过程，烃类裂解制乙烯等石油化工过程，低温干馏、热液化、催化液化等煤炭加工过程以及谷物发酵等生物化学过程，都是以石油、煤炭等天然资源（或它们经过初步分离得到的产物）和谷物等农副产品为原料的。

这些反应过程的一个显著特点是反应器的进料是组成十分复杂的混合物。例如，催化重整的原料石脑油中含有 200 多种不同的组分，而催化裂化原料粗柴油中的化合物估计可能达五万种。而在相当长的一段时间里，没有找到一种建立这类反应体系的动力学模型的方法。化学反应工程的基本方法——数学模型方法也无法应用于这类系统。这类过程的开发、设计、操作控制只能依靠实验和工业经验的积累。这样不但费时、费钱，也很难保证装置在优化的状态下操作。

对这些反应过程，要建立描述每种化合物在反应过程中的变化的动力学模型显然是不可能的，往往也没有这种必要。因为这些过程的产品

一般也是以混合物的形式提供的，并不需要知道产品的具体组成和产品中各种组分的确切来源。自 20 世纪 60 年代后期开始，某些先驱者尝试运用集总动力学模型处理这类反应系统，以满足工程需要。

所谓集总就是把反应体系中所有化合物按某种原则，如沸点、烃族、碳原子数等，归并成若干种称为集总组分的虚拟组分，以这些集总组分之间的反应代替实际反应，然后开发这种简化反应网络的动力学模型。

集总动力学模型的出现，使化学反应工程中数学模型方法的应用范围从一些比较简单的反应过程扩展到了像石油炼制、烃类裂解这样复杂的反应过程。在复杂反应领域里单纯依靠经验的局面有了相当程度的改变。如 Mobil 公司开发的十集总催化裂化模型、十三集总催化重整模型^[7]被广泛用于该公司催化裂化、催化重整装置的设计、操作和控制，模型的可靠性得到了充分的证实。

在文献中已可查到不少有关各种集总动力学模型的报导^[13]。下面我们仅以 Mobil 公司开发的两代催化裂化集总动力学模型为例，说明一下集总动力学模型的某些特征，同时介绍一些有关集总动力学理论研究的成果，以加深对这种方法的理解。

二、一个实例：催化裂化集总动力学模型

催化裂化是目前世界上规模最大的催化反应过程，其操作状况对炼油厂的经济效益具有举足轻重的影响。为了改进催化裂化装置的设计和操作从 20 世纪 50 年代初开始，各大石油公司纷纷致力于开发能描述这一重要反应过程主要特征的动力学模型。但早期提出的模型都是以大量工业装置数据为基础，然后将反应结果和催化剂性能、原料特性、反应器结构、操作条件等因素进行关联。这些模型往往包含成百上千的参数和图表，不但不便使用，其适用范围也比较窄。直至 Mobil 公司的 Weekman 等^[14]开发的催化裂化集总动力学模型问世后，这种状况才得到了改变。

1. 催化裂化简介

催化裂化装置的原料是沸点从 222 到 593 的各种油品。当原料分子在 500 ℃左右的高温下和诸如 x 型或 y 型分子筛那样的酸性催化剂接触时，在分子筛的孔道中发生碳碳键断裂和异构化等反应，生成汽油和 $C_1 \sim C_4$ 气态烃。裂化产物的聚合作用造成了催化剂上的焦炭沉积，使催化剂迅速失活，一般在几秒钟至几分钟内，催化剂几乎完全丧失了活性。但将催化剂上的焦炭烧掉以后，催化剂的活性可以恢复，以供循环使用。

工业催化裂化反应在流化床或提升管反应器中实现。提升管反应器

采用 $50\ \mu\text{m}$ 左右的微球催化剂，在反应器底部油气和再生后的催化剂混合，并行向上通过提升管进入反应器顶部的密相床层，经旋风分离器将油气和催化剂分离。结焦催化剂进入再生器，再生器也是一流化床反应器，在再生器中用空气将焦炭烧掉，活性已恢复的再生催化剂再返回反应器。提升管催化裂化装置反应再生部分的流程如图 8.14 所示。

2. 三集总模型

催化裂化过程的目的是用粗柴油等重质油生产汽油，但在反应过程中将副产干气（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烃类）和焦炭。催化裂化过程的一个重要课题是如何增加汽油的产率，而减少干气的产生。因此，一个包括原料油、汽油和气体 + 焦炭这样三个集总组分的模型（图 8.15）是动力学研究的十分自然的出发点。

裂化反应本来是一级反应，但因为原料油中包含各种裂化性能不同的组分，有些组分很容易裂化，有些组分很难裂化。可以想象原料油中较易裂化的组分将首先进行反应，而未转化原料的可裂化性随反应深度增大而变小。所以将原料油作为一个集总组分时，其表观反应级数将高于一级。Mobil

公司根据它们的实验数据，认为可以用二级反应去拟合原料油的裂化，于是有：

$$r_1 = (k_1 + k_3) \phi w_1^2 \quad (8.52)$$

而汽油由于馏分较窄，组分间裂化性能差异较小，故汽油裂化仍可作为一级反应处理：

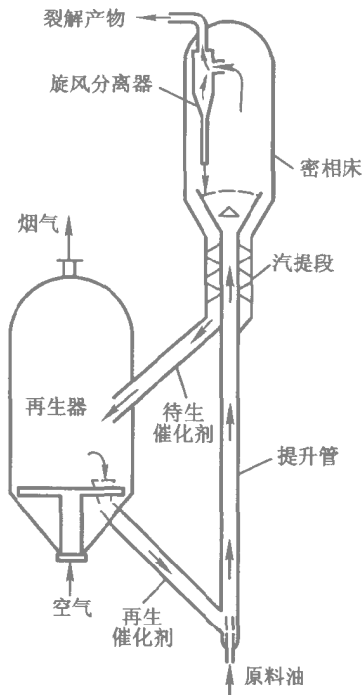


图 8.14 提升管催化裂化装置示意图

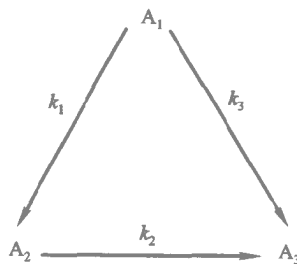


图 8.15 催化裂化三集总模型

$$r_2 = k_2 \phi w_2 \quad (8.53)$$

上两式中的 ϕ 称为活性因子，其定义为：

$$\phi = \frac{k_{\text{瞬时}}}{k_{\text{初始}}} \quad (8.54)$$

在催化裂化中通常认为活性因子仅为催化剂和油气接触时间的函数，如可用 $\phi = e^{-k_d t}$ 表示， k_d 为失活速率常数。（催化剂失活详见本书第九章）

利用上述动力学模型，可以导出活塞流反应器的物料衡算方程：

$$B \frac{\partial w_1}{\partial \theta} + \frac{\partial w_1}{\partial X} = -\frac{\rho_0 \phi}{\rho_1 S} (k_1 + k_3) w_1^2 \quad (8.55)$$

$$B \frac{\partial w_2}{\partial \theta} + \frac{\partial w_2}{\partial X} = \frac{\rho_0 \phi}{\rho_1 S} (k_1 w_1^2 - k_2 w_2) \quad (8.56)$$

式中 $\theta = \frac{t}{t_c}$ 为量纲为一时间； $X = \frac{z}{L}$ 为量纲为一距离； $B = \frac{t_v}{t_c}$ 为油气停留时间和催化剂停留时间之比； w_1 、 w_2 分别为原料油和汽油的质量分数； ρ_1 为室温下原料油密度； ρ_0 为反应器进口油气密度； S 为液时空速：室温下液体原料油体积流量 / 反应器体积

对于定态反应器（移动床和流化床）， $\frac{\partial w_i}{\partial \theta} = 0$ 。对于固定床反应器，由于油气停留时间 t_v 远比催化剂停留时间 t_c 为短，因此， $B \approx 0$ 。于是式 (8.55) 和式 (8.56) 中第一项均可略去。这样，对于催化裂化三集总动力学模型，活塞流反应器的物料衡算方程可简化为如下常微分方程组：

$$\frac{dw_1}{dX} = -\frac{\rho_0 \phi}{\rho_1 S} (k_1 + k_3) w_1^2 \quad (8.57)$$

$$\frac{dw_2}{dX} = \frac{\rho_0 \phi}{\rho_1 S} (k_1 w_1^2 - k_2 w_2) \quad (8.58)$$

通过求解上述方程组，即可得到不同反应条件下的转化率和汽油选择性。

三集总模型虽然很简单，但在解释实验室数据和改善工业装置的操作等方面均有不少用途。

三集总模型能相当好地拟合实验数据。图 8.16 中的曲线系利用三集总模型计算得到的，图上的点子则为实验值。可见，在相当大的空速和催化剂停留时间范围内，模型令人满意地关联了实验结果。

三集总模型的主要缺点是模型参数的数值随原料性质而改变，表 8.1 所列的数据清楚地说明了这一点。对纯 Y 分子筛，在裂化回炼油时

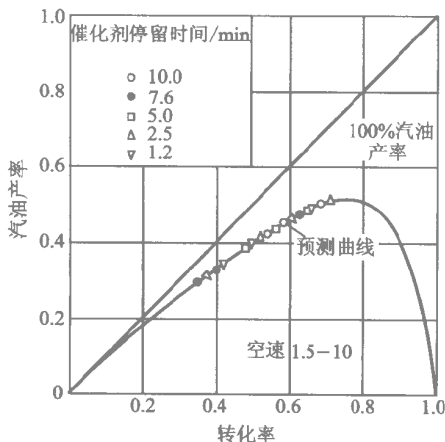


图 8.16 模型计算值与实验数据（移动床）的比较

失活速率常数 k_d 大大增加，而裂化速率常数 $(k_1 + k_3)$ 减小了近一半。而对某种工业催化剂，轻环烷进料和轻烷烃进料的失活速率常数和裂化反应速率常数也有显著的差别，而回炼油则有大得多的失活速率，且要难裂化得多。

表 8.1 原料对三集总模型参数的影响

	k_d	$k_1 + k_3$
纯 Y 分子筛		
中部大陆瓦斯油	7.5	62
回炼油	25.5	39
某种工业催化剂		
轻环烷进料	18.5	39.2
轻烷烃进料	24.8	31.8
回炼油	40.1	12.3

催化裂化装置进料的频繁改变在炼油厂是常见之事。上述情况说明，每改变一次进料都必须用那种进料的实验室数据确定一组 k 和 k_d ，这当然是极不方便的。Mobil 公司曾用 16 种不同组成的原料油进行实验，获得了它们的裂化反应速率常数和失活常数，以试图找出反应动力学参数和原料组成之间的联系。在尝试了种种关联方法后发现对直馏油，芳烃和环烷烃的质量比 m_A/m_N 与裂化及失活速率常数能得到极好的关联如图 8.17 所示。但对二次加工油（原料 PC32 和 PA37）这种关联未获成功，而在催化裂化装置中总要进相当数量的二次加工油。

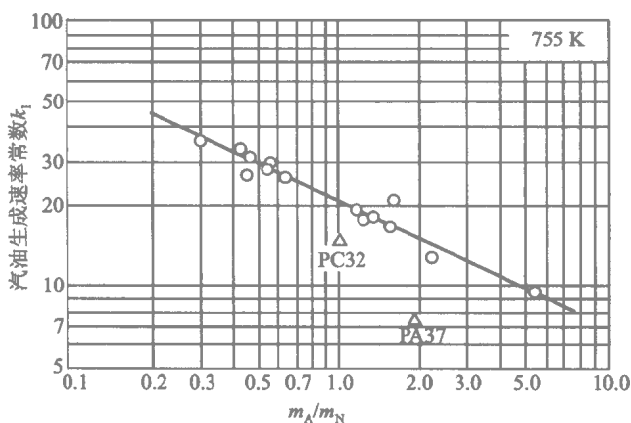


图 8.17 裂化速率常数和进料组成的关系

Weekman 等由此认识到应该探索有更多集总组分的模型，在经过多次挫折和失败后，终于成功开发了包括十个集总组分的催化裂化动力学模型。

3. 十集总模型

十集总模型的反应网络如图 8.18 所示。图中 P_1 、 N_1 、 C_{A1} 和 A_1 分别为轻燃油（沸点 $222 \sim 342^\circ\text{C}$ ）中的烷烃、环烷烃、芳烃中的芳环和芳烃中的取代基， P_h 、 N_h 、 C_{Ah} 和 A_h 分别为重燃料油（沸点 342°C 以上）中的烷烃、环烷烃、芳烃中的芳环和芳烃中的取代基，即原料油被按沸程和烃族分成了八个集总组分，产物仍为两个集总， G 为汽油 C 为气体 + 焦炭。

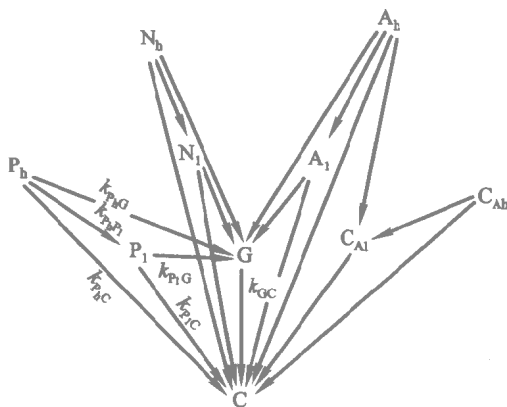


图 8.18 十集总催化裂化动力学模型反应网络

由上述反应网络可见，十集总模型中包含了以下简化假定：

(1) 不存在不同烃族之间的相互反应。例如，重燃料油中的烷烃 (P_h) 只会反应生成轻燃料油中的烷烃 (P_l)、汽油 (G) 和气体 + 焦炭 (C)，但不会生成环烷烃或芳烃，惟一的例外是重燃料油中的芳烃取代基可以裂化生成轻燃料油中的芳环，即存在反应 $A_h \rightarrow C_{Al}$ 。

(2) 芳烃分子中的芳环和取代基分别属于不同的集总。因为取代基很容易从芳环上裂解下来，而芳环则是比较稳定的。这样的区分对二次加工油是特别重要的。Weekman 等认为这一假定是十集总模型取得成功的关键。

(3) 轻、重燃料油中的芳环 (C_{Ah} 和 C_{Al}) 不能生成汽油，但带侧链的芳环可能因失去取代基而降落到汽油馏分中。在十集总模型中，这一因素被包括在取代基团的裂化速率常数中。

由于十集总模型中每一集总组分所包含的实际组分的裂化性能是比较接近的，因此网络中的所有反应均可按一级反应处理。由此可导出各组分在活塞流反应器中的物料衡算方程

$$\frac{dw_j}{dX} = - \frac{1}{1 + K_{Ah} w_{c_{Ah}}} \frac{p_t M_r \phi(t_c) k_j w_j}{S_{wh} RT} \quad (8.59)$$

或用矩阵形式表示如下：

$$\frac{d\alpha}{dX} = - \frac{1}{1 + K_{Ah} w_{c_{Ah}}} \frac{p_t \bar{M}_r \phi(t_c)}{S_{wh} RT} K \alpha \quad (8.60)$$

式中 α 为组成向量：

$$\alpha = \begin{pmatrix} w_{P_h} \\ w_{N_h} \\ w_{A_h} \\ w_{C_{Ah}} \\ w_{P_l} \\ w_{N_l} \\ w_{A_l} \\ w_{C_{Al}} \\ w_G \\ w_C \end{pmatrix}$$

$$K = \begin{pmatrix} -(k_{P_{u_i}P_i} + k_{P_hG} + k_{P_iC}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -(k_{N_hN_i} + k_{N_hG} + k_{N_iC}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -(k_{A_hA_i} + k_{A_hG} + k_{A_iC} + k_{A_hCA_i}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -(k_{CA_hCA_i} + k_{CA_iC}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_{P_hP_i} & 0 & 0 & -(k_{P_iG} + k_{P_iC}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_{N_hN_i} & 0 & 0 & -(k_{N_iG} + k_{N_iC}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_{A_hA_i} & 0 & -(k_{A_iG} + k_{A_iC}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_{A_hCA_i} & k_{CA_hCA_i} & 0 & -k_{CA_iC} & 0 & 0 \\ k_{P_hG} & k_{N_hG} & k_{A_hG} & 0 & k_{P_iG} & k_{N_iG} & k_{A_iG} & 0 \\ k_{P_iC} & k_{N_iC} & k_{A_iC} & k_{CA_iC} & k_{P_iC} & k_{N_iC} & k_{CA_iC} & k_{GC} \end{pmatrix}$$

图 8.19 十集总催化裂化动力学模型的速率常数矩阵

X 为量纲为一距离 ; K_{Ah} 为重芳环吸附常数 ; $w_{C_{Ah}}$ 为重芳环质量分数 ; p_t 为压力 ; M_r 为气体混合物的平均相对分子质量 ; $\phi(t_c)$ 为催化剂时变失活函数 ; S_{wh} 为重时空速 ; R 为摩尔气体常数 ; T 为温度 ; K 为反应速率常数矩阵 如图 8.19 所示。

十集总模型不仅能满意地拟合实验数据 , 而且具有一定的预测能力。图 8.20 表示在开发模型时未用过的含高沸点芳烃的原料 (PA38) 在不同空速下汽油、C 集总和轻燃料油的产率 , 实线为模型预测值 , 点子为实验值 , 可见模型相当准确地预测了裂化产品的分布^[15]。

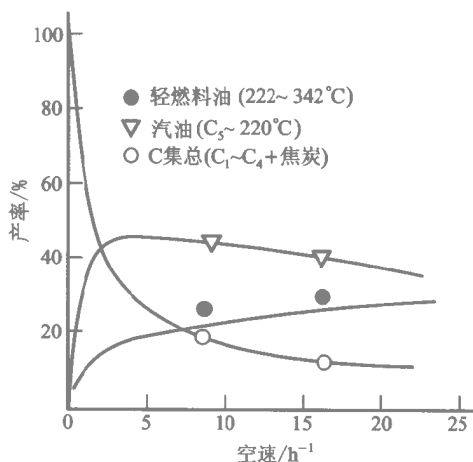


图 8.20 含高沸点芳烃的原料 (PA38) 的模型预测产率和实际产率的比较

十集总模型已并入催化裂化的过程模型 , 用于改进已有装置的操作 , 确定装置的最佳操作条件。在用计算机对工业催化裂化装置进行控制时 , 将操作数据和十集总模型的计算值进行比较 , 可对操作状况及催化剂的恶化提出早期预警。在设计催化裂化新装置时 , 十集总模型能使不同方案的差异定量化 , 这可以帮助设计者在最有利的方向上进行努力。

十集总模型的缺点是对汽油中的不同烃类没有进行区分 , 不能预测汽油的辛烷值 , 以及干气的组成只能用经验关联式进行估算。为了克服这些缺点 Mobil 公司又开发了包括更多集总组分的催化裂化动力学模型 , 以预测汽油的辛烷值和一些重要单体烃的产率^[16]。

三、集总方法的理论分析

通过对组分进行集总来建立复杂反应体系的动力学模型 , 这种方法

在处理石油炼制、煤炭加工及生化工程中所遇到的一些复杂反应过程时，获得了很大的成功。但是，这种做法也在理论上提出了一些问题，需要化学反应工程作出回答。例如，用一种具有若干化合物平均性质的虚拟组分去代替这些化合物，这种做法在理论上有无必然的根据？也就是说这种方法对多组分复杂反应体系是否普遍有效？这种虚拟组分的动力学特性是否仍和单一化合物一样，能否依然沿用传统的动力学方程进行描述？在什么条件下，这种虚拟组分才能精确地描述它所代表的那些化合物的动力学特性？当把这类动力学模型外推到开发模型的实验范围之外时，可能发生什么情况？为了减少鉴别可供选择的集总方案的实验工作量，能否找到适当集总的普遍指导原则？

毫无疑问，弄清这些问题，对集总动力学模型的开发和应用都是十分有意义的。从 20 世纪 60 年代末到 70 年代中期，关于集总动力学的理论分析曾是一个十分活跃的研究领域。直至今日，这一课题仍吸引着不少研究者的兴趣。这些理论工作大大加深了我们对集总模型的理解，并得到了一些非常有价值的结果。

集总动力学的理论分析有两种不同的思路：一种以 Wei 为代表，把原反应体系看成一离散体系，另一种以 Aris 和 Luss 为代表把原反应体系看成一连续体系，下面分别进行介绍。

1. 作为离散体系的集总理论分析

Wei 等^[17]认为所谓集总也就是对组成向量进行线性变换，将 n 维组成向量通过左乘一 $\hat{n} \times n$ 阶的矩阵 M 变成一维数较低的 \hat{n} 维向量：

$$\hat{\alpha} = M\alpha \quad (8.61)$$

例如三种组分被分为两个集总可表示为：

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{a}_1 \\ \hat{a}_2 \end{pmatrix} \quad (8.62)$$

即：

$$\hat{a}_1 = a_1 + a_2, \hat{a}_2 = a_3$$

Wei 等定义 对于由 $\frac{d\alpha}{dt} = K\alpha$ 描述的体系，如果能用矩阵 M 集总 并存在矩阵 \hat{K} ，集总体系的动力学能用下式计算：

$$\frac{d\hat{\alpha}}{dt} = \hat{K}\hat{\alpha} \quad (8.63)$$

而且由

$$\frac{d\hat{\alpha}}{dt} = \hat{K}\hat{\alpha} = \hat{K}M\hat{\alpha} \quad (8.64)$$

和

$$\frac{d\hat{\alpha}}{dt} = M \frac{d\alpha}{dt} = MK\alpha \quad (8.65)$$

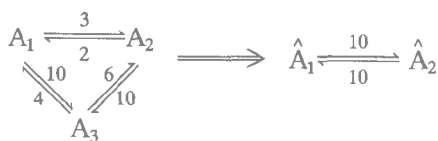
计算所得之反应速率相等，则称此体系是可精确集总的。这时，显然有：

$$MK = KM \quad (8.66)$$

此即为一级反应体系可精确集总的充分必要条件。

Wei 等提出，可把精确集总分为三类，即适合集总、半适合集总和不适合集总。适合集总，包含 n 种组分的体系被分成 n 个集总，每一化合物只属于一固定的集总，这些集总在动力学上可当作独立的实体，并且仍然服从一级反应模型。对半适合集总和不适合集总，每一化合物不是仅仅属于惟一的集总。例如组分 A_1 可能同时属于集总 \hat{A}_1 和 \hat{A}_2 。对半适合集总，集总体系仍服从一级反应模型。而对不适合集总，集总体系不再服从一级反应模型。

下述三元反应体系可作为精确适合集总的一个例子：



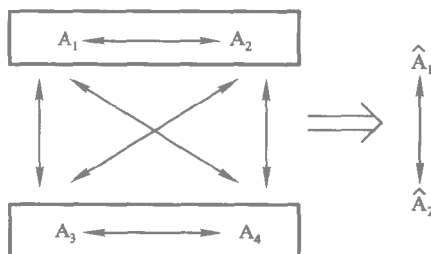
我们有：

$$\begin{array}{cc} M & K \\ \left(\begin{array}{ccc} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} 13 & -2 & -4 \\ -3 & 12 & -6 \\ -10 & -10 & 10 \end{array} \right) & = \left(\begin{array}{ccc} 10 & 10 & -10 \\ -10 & -10 & 10 \end{array} \right) \\ \hat{K} & M \\ \left(\begin{array}{cc} 10 & -10 \\ -10 & 10 \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right) & = \left(\begin{array}{ccc} 10 & 10 & -10 \\ -10 & -10 & 10 \end{array} \right) \\ & MK = \hat{K}M \end{array}$$

这说明找到一个能精确描述基础体系行为的集总体系，在理论上是可能

的。但如果我们深入分析一下上述条件的意义，即可发现精确适合集总的条件是极其苛刻的。

对下图所示的四组分反应体系：



经过一些不太复杂的数学运算即可证明，为满足精确适合集总的要求，必须

$$k_{13} + k_{14} = k_{23} + k_{24} \quad (8.67)$$

$$k_{31} + k_{32} = k_{41} + k_{42}$$

即从组分 A_1 到集总 \hat{A}_2 各组分的速率常数之和必须等于由组分 A_2 到集总 \hat{A}_2 各组分的速率常数之和。组分 A_3 和 A_4 和集总 \hat{A}_1 之间也存在同样的关系。把这种关系推广到组分数为 n 的一级反应体系 就要求 对集总 \hat{A}_i 中的任何二组分 A_j 和 A_l 从 A_j 到另一集总 \hat{A}_k 中各组分的速率常数之和必须和由 A_l 到集总 \hat{A}_k 中各组分的速率常数之和相等。对实际体系来说，要满足这样的条件几乎是不可能的。这也说明了集总动力学方法只能是一种近似的方法。

2. 作为连续体系的集总理论分析

和前面所述按离散体系来处理多组分反应体系的方法不同，Aris 及其同事^[18]认为含有大量化合物的反应混合物可以看成是一种速率常数分布接近于连续状态的体系，引入了分布函数的概念，采用了积分微分方程来描述这类体系的动力学行为。

设一集总反应混合物初始总浓度为 $A(0)$ ，速率常数分布密度函数为 $E(k)$ ，则在初始时刻反应速率常数在 $k \sim k + dk$ 的化合物的量为：

$$A_0(k) = \bar{A}(0) E(k) dk$$

设所有化合物都发生一级反应，则速率常数在 $k \sim k + dk$ 的化合物的反应速率为：

$$\frac{dA(k)}{dt} = -kA(k)$$

因此, $A(k) = A_0(k)e^{-kt} = \bar{A}(0)E(k)e^{-kt}dk$ 于是, 在时刻 t 该集总组分的浓度可表示为:

$$\bar{A}(t) = \int_0^\infty \bar{A}(0)E(k)e^{-kt}dk$$

所以, 该集总的反应速率可表示为:

$$\frac{d\bar{A}(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \int_0^\infty \bar{A}(0)E(k)e^{-kt}dk \quad (8.68)$$

Aris 等认为反应混合物的动力学特性应该用上述积分-微分方程来描述。他们还发现即使体系中所有化合物发生的反应都是一级反应, 混合物的精确速率表达式也不一定是一级的, 通常其反应级数将高于一级, 其函数形式则取决于速率常数的初始分布。

Luss 及其同事^[19,20]利用 Aris 关于速率常数分布的概念, 研究了在各种反应机理, 如简单反应、串联反应、平行反应中混合物的动力学特性, 得出了一些有用的结果。特别有意义的是, 他们揭示了集总可能造成的陷阱, 即把某个集总动力学模型应用到开发模型的实验范围之外时, 可能造成重大失误。下面分几个方面对这个问题作些介绍。

(1) 众所周知, 对单一化合物而言, 反应活化能基本上是一常数, 温度对反应速率的影响服从 Arrhenius 方程。但是对集总组分而言, 只有当同一集总组分里的化合物的反应活化能差别不大时, 温度对反应速率的影响才近似遵循 Arrhenius 方程; 而当各化合物的反应活化能有较大差别时, 温度影响就不能用 Arrhenius 方程来描述。在这种情况下, 集总组分的反应活化能不是常数, 而是温度和转化率的函数。甚至用两种不同的实验方法测定的活化能也会不同, 这种情况对单一化合物而言是无法想象的。

图 8.21 和 8.22 是他们发表的某一包含 n 种化合物的集总组分, 当所有化合物发生并列的一级反应时, 集总组分的表观活化能随温度和转化率的变化。

可见 只有在某些情况下 例如 $T = 620 \text{ K}$ 或转化率 = 55% 时, 反应活化能基本上是常数。而在其他情况下, 例如 $T = 460 \text{ K}$ 或转化率 = 95% 时, 反应活化能随温度和转化率的不同将有很大的变化。因此, 如果我们恰好是在 $T = 620 \text{ K}$ 或转化率 = 55% 时进行实验, 我们可能会误认为我们已得到了一个极好的集总方案。但实际上, 正如已经看到的, 如果

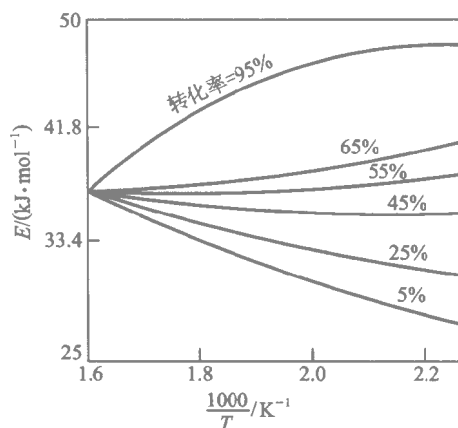


图 8.21 集总组分的反应活化能随温度的变化

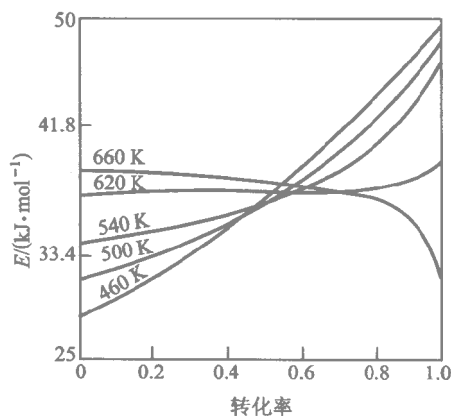


图 8.22 集总组分的反应活化能随转化率的变化

把上述条件下的结果用于其他反应条件，很可能会造成重大失误。

(2) 化学反应器的设计和控制要求运用通常以在实验室和中间工厂反应器得到的动力学数据为根据的反应过程模型，这种反应器的结构和停留时间分布可能和工业反应器不同，例如在转筐式（无梯度）反应器（其流型接近全混流）得到的动力学模型可能要用于固定床反应器（其流型接近活塞流）的设计，这种做法对单一化合物来说，并不会造成什么问题，但是对速率常数有较宽分布的混合物，上述的做法也可能导致陷阱。例如，对一速率常数呈指数分布的反应混合物：

$$A(k) = A(0) \beta e^{-\beta k} dk$$

各化合物发生并列一级反应，在活塞流反应器里，可推导得到混合物的速率方程为：

$$\frac{dx_A}{dt} = \frac{1}{\beta}(1-x)^2 \quad (8.69)$$

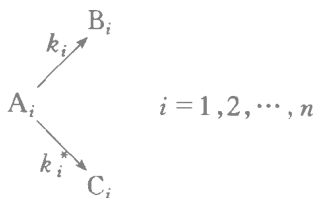
即可用一个二级反应精确描述， $k_2 = \frac{1}{\beta}$

但在连续搅拌釜式反应器中，如果也用二级反应的形式来描述，可推导得到：

$$k_2 = \frac{1 - \frac{\beta}{\tau} e^{\beta/\tau} E_1\left(\frac{\beta}{\tau}\right)}{\tau \left[\frac{\beta}{\tau} e^{\beta/\tau} E_1\left(\frac{\beta}{\tau}\right) \right]} \quad (8.70)$$

式中， τ 为反应器平均停留时间， $E_1(x) = \int_1^\infty \frac{e}{t} dt$ ，为指数积分。可见， k_2 不再是常数，而是平均停留时间即转化率的单调增函数，也即在连续搅拌釜式反应器中，混合物的反应不能用二级反应来精确描述。当转化率很低时， $k_2 = \frac{1}{\beta}$ ，和活塞流反应器的结果一致。然而当转化率为 0.1, 0.5, 0.9, 0.95 时， $k_2\beta$ 分别为 1.009, 1.22, 3.065, 4.96。所以，在活塞流反应器里得到的结果就不宜用于预测连续搅拌釜式反应器中的结果。

(3) 对一含有 n 种化合物的混合物，每一化合物发生两个平行不可逆一级反应：



我们知道对发生平行一级反应的单一化合物，反应的选择性是不随时间，即转化率而变化的。但是，如果把上述系统划分为由 A_i, B_i, C_i ($i = 1, 2, \dots, n$) 组成的三个集总组分 A、B、C，那么集总组分的选择性就将随时间变化了，这时有：

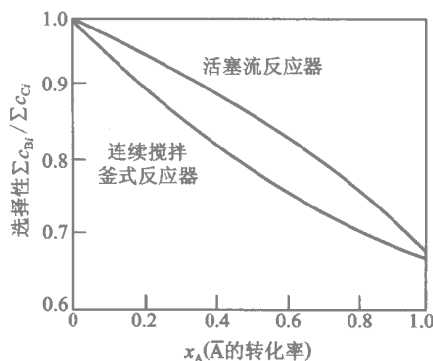


图 8.23 理想混合反应器和活塞流反应器中转化率和选择性的关系

$$\frac{\sum c_{Bi}}{\sum c_{Ci}} = \frac{\sum \frac{k_i c_{Ai}(0)}{k_i + k_i^*} [1 - e^{-(k_i + k_i^*)t}]}{\sum \frac{k_i^* c_{Ai}(0)}{k_i + k_i^*} [1 - e^{-(k_i + k_i^*)t}]} \quad (8.71)$$

除非在一些特殊情况下，例如当 $\frac{k_i}{k_i^*}$ 为常数时，选择性才是常数。而且就一般情形而言，选择性和转化率关系的变化是受构成集总组分的混合物的初始组成影响的，它可能是转化率的单调增函数，也可能是转化率的单调减函数，而且对一含有 n 种化合物的混合物，可能出现至多为 $n-2$ 个极值点。

研究结果还表明，使用具有不同停留时间分布的反应器也可能影响转化率和选择性的关系。例如，对上述反应系统假设 k_i 服从指数分布，而 k_i^* 服从 δ 分布： $A(k_i, k_i^*) = A(0)\beta e^{-k\beta\delta}\left(k^* - \frac{1}{\beta}\right)$ 。如图 8.23 所示，在转化率相同时，活塞流反应器的选择性 $\sum \frac{c_{Bi}}{c_{Ci}}$ 将高于连续搅拌釜式反应器。

四、实际集总的一般原则

以上分析表明，这种虚拟的集总组分的动力学特性和单一化合物很不相同，往往难以用传统的动力学函数形式进行描述。集总方法基本上还是一种经验方法，对一具体的多组分反应体系来说是否适合运用集总动力学模型进行处理，从根本上说是由体系所含组分的动力学特性决定的。如果反应体系中确实含有在动力学性质上比较接近的组分，那么按

动力学性质相似的要求把所有组分分成若干个集总组分，把各集总组分作为独立实体建立的动力学模型，将能够近似地描述原始体系的反应性能。相反，如果反应体系中所有组分的动力学性质差别很大，集总动力学方法就难以奏效。在这方面，石油炼制中的一些反应过程当然具有得天独厚的有利条件，因为石油馏分中相对分子质量相近的同系物往往具有比较接近的反应特性，集总动力学模型方法首先在催化重整、催化裂化、加氢裂化等石油加工过程中取得成功，并不是偶然的。即便如此，我们还是应该注意，用这种方法开发的动力学模型的函数形式和模型参数的数值往往会和集总组分中所含组分的初始组成有关。因此，当把模型外推到原实验范围之外时必须十分谨慎。只有当把具有相似动力学特性的化合物分在一个集总里时，模型的函数形式和参数对集总组分中所含组分的初始组成才变得不太敏感，这时集总动力学模型才有较好的预测能力。我们往往必须在模型的预测能力、可靠性和集总的细致程度以及由此引起的实验和计算工作量之间进行权衡。

像已经指出过的，一般无法知道反应混合物中所有化合物的反应速率常数。因此，研究人员总是根据某些比较容易测定的性质，例如烃族、沸点、碳原子数等来进行集总。对于某一具体过程究竟应按哪一种性质来进行集总，迄今为止，主要还是取决于研究者的经验和才能。当根据某种性质将反应混合物分成若干集总组分时，开发得到的模型的可靠性取决于化合物的这种性质和动力学特性之间的联系。在某些反应过程中，组分的沸点和其反应特性之间存在某种联系，因此按照沸点范围来集总，对这些过程可能是恰当的，例如加氢脱氮过程就是根据组分沸点进行集总的一个成功例子。但对另外一些过程，组分的沸点和动力学特性之间如果不存在确定的联系，这时为了避免将动力学特性具有很大差别的化合物分在一个集总组分里，用别的性质作为集总的标准就变得极为重要的了。Jaffe^[21]提出的加氢过程模型是这条原理的极佳应用。他注意到对石油烃的加氢来说，虽然烯烃、芳烃的加成和烷烃、环烷烃的裂解放出的热量都是不同的，但是对每一类反应来说，反应的热效应十分接近。他按发生反应的碳键的种类，即烷烃的 σ 键、烯烃的 π 键和芳烃的大 π 键对反应混合物进行集总。结果他的集总动力学模型成功地预测了反应的总的热效应和氢气的消耗量。

参考文献

- [1] Wei J, Prater C D. The Structure and Analysis of Complex Reaction Systems. *Advances in Catalysis*, 1962, 13: 203~399
- [2] Wei J, Prater C D. New Approach to First-Order Chemical Reaction Systems. *AIChE J*, 1963, 9: 77~81
- [3] Sivestri A J, Prater C D, Wei J. On the Structure and Analysis of Complex Systems of First-Order Chemical Reactions Containing Irreversible Steps I. General Properties. *Chem Eng Sci*, 1967, 22: 1587
- [4] Sivestri A J, Prater C D, Wei J. On the Structure and Analysis of Complex Systems of First-Order Chemical Reactions Containing Irreversible Steps II. Projection Properties of the Characteristic Vectors. *Chem Eng Sci*, 1968, 23: 1191~1200
- [5] Sivestri A J, Prater C D, Wei J. On the Structure and Analysis of Complex Systems of First-Order Chemical Reactions Containing Irreversible Steps III. Determination of the Rate Constants. *Chem Eng Sci*, 1970, 25: 407~424
- [6] Sivestri A J, Prater C D. Kinetic Studies of the Selectivity of Xylene Isomerization over Silica-Alumina Catalyst. *Phys Chem*, 1964, 68: 3268~3281
- [7] Ramage M P, Graziani K R, Kramheck F J. Development of Mobile's Kinetic Reforming Model. *Chem Eng Sci*, 1980, 35: 44
- [8] Christaffel E G. Kinetics of Simultaneous Isomerization and Cracking of the Five Hexane Isomers by Use of the Wei-Prater Method. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1979, 18: 143~148
- [9] Christaffel E G. Parameter Estimation in Linear Chemical Reaction Systems. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1980, 19: 430~434
- [10] 陈敏恒 袁渭康 陆仁杰. 一类化学反应网络的工程模型——多元可逆反应系统. *科学通报*, 1978, 23: 737
- [11] 朱开宏 陈敏恒 袁渭康. An Engineering Model of a Network of Multicomponent, Reversible Reactions. *Inter Chem Eng*, 1985, 25: 542~550
- [12] 上海化工学院、青岛化工厂. 丁二烯氯化制氯丁二烯的研究

Ⅲ. 二氯丁烯异构反应动力学 . 合成橡胶工业 , 1978, 1(6): 31

[13] 朱开宏 . 复杂反应体系的集总动力学模型 . 石油化工 . 1982, 11: 621 ~ 627

[14] Weekman V W. Lumps, Models and Kinetics in Practice. AICHE Monograph Series, 1979, 75 : 11

[15] Jacob S M . Gross B, Valts S E. Weekman V W. Simulation of Catalytic Cracking Process. AICHE J . 1976, 22: 701 ~ 715

[16] 翁慧新, 毛信军 . 石油炼制过程反应动力学 . 北京: 烃加工出版社, 1987

[17] Wei J. Kuo J. A Lumping Analysis in Monomolecular Reaction Systems. Ind Eng Chem Fundam, 1969, 8 : 114 ~ 133

[18] Aris R. Prolegomena to the Rational Analysis of Systems of Chemical Reactions. Arch Ration Mech Anal . 1968, 27: 356 ~ 364

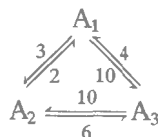
[19] Golikeri S V, Dan Luss. Analysis of Activation Energy of Grouped Parallel Reactions. AICHE J . 1972, 18: 277 ~ 282

[20] Dan Luss, Golikeri S V. Grouping of Many Species Each Consumed by Two Parallel First-Order Reactions. AICHE J . 1975, 21: 865 ~ 872

[21] Jaffe S B. Kinetics of Heat Release in Petroleum Hydrogenation. Ind Eng Chem Proc Des Dev, 1974 . 13: 34 ~ 39

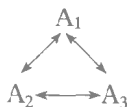
习 题

8-1 有如下一级反应系统:



计算化学平衡组成及可获得快、慢直线反应途径的初始组成。

8-2 在全混流反应器中进行如下异构化反应:



由组成为 50% A_2 和 50% A_3 的原料生产 A_1 。若要求反应器出口物流中 A_1 的浓度为其化学平衡浓度的 80% 每昼夜的生产能力为 50 t A_1 请计算反应器的容积及反应器的出口组成。已知反应混合物的密度为 1200 kg/m³ 各反应速率常数为 $k_{12}=2, k_{21}=3, k_{23}=5, k_{32}=3, k_{13}=4, k_{31}=10$ 单位为 h^{-1} 。

8-3 对一三元可逆单分子反应体系, K 为反应速率常数矩阵, D 为以各组分平衡组成为对角元素的对角阵, 令

$$D^{\frac{1}{2}} = \begin{bmatrix} \sqrt{a_1^*} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{a_2^*} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{a_3^*} \end{bmatrix} \quad D^{-\frac{1}{2}} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{a_1^*}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{a_2^*}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{a_3^*}} \end{bmatrix}$$

(1) 证明: $\bar{K} = D^{-\frac{1}{2}} K D^{\frac{1}{2}}$ 为一实对称矩阵;

(2) 证明: 速率常数矩阵 K 的特征根为非正实数;

提示 首先证明 K 和 \bar{K} 具有相同的特征根, 然后证明 \bar{K} 为半负定的, 即其特征根为非正实数。

你能把上述结论推广到 n 元可逆单分子反应体系吗?

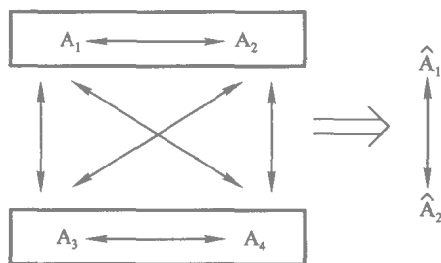
8-4 在研究如下三元单分子可逆反应体系的动力学时, 通过会聚法得到快、慢直线反应轨道上, 反应物系组成随时间变化的两组实验数据:

$\tau = 0 \text{ h}$	$\begin{bmatrix} 0.67 \\ 0 \\ 0.33 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1.0 \end{bmatrix}$
$\tau = 0.05 \text{ h}$		$\begin{bmatrix} 0.14 \\ 0.21 \\ 0.65 \end{bmatrix}$
$\tau = 0.1 \text{ h}$	$\begin{bmatrix} 0.42 \\ 0.25 \\ 0.33 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.21 \\ 0.31 \\ 0.48 \end{bmatrix}$
$\tau = 0.2 \text{ h}$	$\begin{bmatrix} 0.32 \\ 0.35 \\ 0.33 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.26 \\ 0.38 \\ 0.36 \end{bmatrix}$

$$\begin{array}{l} \tau = 0.3 \text{ h} \quad \begin{pmatrix} 0.29 \\ 0.35 \\ 0.33 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0.27 \\ 0.40 \\ 0.33 \end{pmatrix} \\ \tau = 0.5 \text{ h} \quad \begin{pmatrix} 0.27 \\ 0.40 \\ 0.33 \end{pmatrix} \end{array}$$

求该体系中所有反应速率常数。

8-5 设有一四组分一级反应系统，按下图集总：



原系统中反应速率常数按下法标记： k_{ij} 为组分 i 生成组分 j 的速率常数，证明当且仅当

$$k_{13} + k_{14} = k_{23} + k_{24}$$

$$k_{31} + k_{32} = k_{41} + k_{42}$$

同时成立时，上述系统符合精确适合集总条件。

8-6 设一反应混合物中各组分的反应速率常数呈指数分布：

$$A_0(k) = \bar{A}(0) \beta e^{-\beta k}$$

且各组分均发生一级反应，证明在活塞流反应器里该混合物的反应速率可用二级反应的速率方程描述。

第九章 催化剂失活

在前面各章节中，当涉及催化反应时都假定在反应过程中催化剂的活性不随时间变化，但实际情况往往并非如此。催化剂在使用过程中，其活性总会逐渐下降，这种现象称为催化剂失活。但用在不同反应过程中的不同催化剂，其失活速率则相差悬殊。用于重质油催化裂化的分子筛催化剂在提升管反应器中几秒钟之内就会丧失其大部分活性，必须立即送去再生；而加氢裂化的钼酸镍 - 分子筛催化剂和乙苯脱氢的铁系催化剂则可用上几年。如何减缓催化剂的失活，以及催化剂的活性变化将如何影响反应的转化率、选择性，是反应器设计和操作中必须考虑的一个重要问题。

第一节 催化剂失活的机理

催化剂失活是一种复杂的物理、化学变化过程，引起催化剂失活的原因亦是多种多样的，目前大多将它们归纳为三类：中毒、烧结和热失活及污染^[1,2]。

一、中毒

催化剂中毒是指少量毒物（通常为反应器进料中的某些杂质）与催化剂的活性组分发生化学作用而引起的催化剂失活。中毒可分为可逆（暂时）中毒和不可逆（永久）中毒。可逆中毒是由可逆吸附引起的，当改变反应条件脱除吸附在催化剂上的毒物后，催化剂的活性即可恢复。例如，水蒸气和氧引起的合成氨用铁催化剂的中毒即是可逆中毒，当原料气中的水蒸气和氧被除去后，吸附在催化剂活性中心上的毒物会逐渐释放出来，使活性恢复如初。图 9.1 中反应器出口氨含量的变化曲线说明：在 $t = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $p_t = 10\text{ MPa}$ 的反应条件下，当原料气中含有 0.32% 的水蒸气时， $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ 催化剂活性逐渐降低，但在脱除原料气中的水蒸气后，催化剂活性又会逐渐恢复^[3]。

但是，工业反应过程中大多数中毒是不可逆的。这时毒物与催化剂

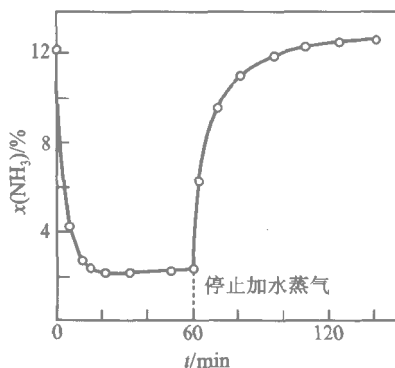


图 9.1 合成氨催化剂水蒸气可逆中毒

活性组分相互作用，形成很强的化学键，很难用一般的方法将吸附的毒物

表 9.1 重要工业反应过程所用催化剂及主要毒物

过 程	反 应	催 化 剂	主 要 毒 物
天然气制氢	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	NiO, 载体为铝酸钙或耐热氧化铝	S、As 和 Pb 的化合物、卤素
变换反应	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	高温: Cr_2O_3 , 助催化剂为 Fe_2O_3 ; 低温: Cu 和 Zn 的氧化物, 载体为氧化铝	S 和 P 的化合物 硫化物、氯化物和烯烃
氨合成	$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	Fe_3O_4 , 助催化剂为 Al_2O_3 、 K_2O 、 CaO	S、P、As 化合物、卤素、 CO 、 CO_2 、 O_2 、 H_2O
SO_2 氧化	$\text{SO}_2 + 0.5 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$	V_2O_5 、 K_2O , 载体为硅藻土	氟化物、氯化物、Te 和 As
乙烯氧化	$\text{C}_2\text{H}_4 + 0.5 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	AgO (15% 为 Ag), 载体为耐热氧化铝	硫化物、二烯烃和乙炔
苯加氢	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12}$	雷尼镍	硫化物
乙苯脱氢	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	Fe_2O_3 、 K_2O 、 Cr_2O_3	硫化物、卤化物、氧、磷
催化重整	脱氢、异构化、环化、加氢裂化生成芳烃及高辛烷值汽油	双功能催化剂: 0.5% ~ 1.0% Pt, 载体为氯化物处理的氧化铝或分子筛	砷、铜、铅和硫化物, 过量水、有机氮、CO
加氢裂化	同时进行裂化、加氢和异构化	硫化镍-硫化钨, 以无定形硅铝或分子筛为载体; Pd, 以无定形硅铝或分子筛为载体	硫化物 有机碱

除去，使催化剂恢复活性。若干重要工业反应过程所用催化剂及主要毒物如表 9.1 所列。

有些催化剂对某些毒物是非常敏感的。例如，原料中百万分之一的硫化物即可使催化重整的铂催化剂和烃类水蒸气变换的镍催化剂永久中毒，因此，工业上，除了通过净化或精制尽可能降低反应器进料的硫含量外，在铂重整反应器和水蒸气变换反应器前都要加设保护反应器（guard-reactor）内装 Co-Mo 催化剂将硫化物转化成易脱除的组分。不过，在许多固定床反应器中，反应区往往只占整个床层的一小部分，中毒也就发生在反应区中，靠近反应器进口的催化剂失活后，反应区将沿物流方向前移，直至反应器出口。装填的催化剂适当过量，是工业上延长固定床反应器操作周期常用的一种方法。

还有一点应该指出，中毒并非总是不希望发生的，在有些情形中，可利用选择性中毒，使多功能催化剂上发生的某个不希望的反应得到抑制，改善反应的选择性，这往往是通过选择性地覆盖催化剂上的某些活性中心来实现的。例如，乙烯在银催化剂上催化氧化生成环氧乙烷时，常会有深度氧化产物 CO_2 和 H_2O 生成，造成原料的损失，但只要在反应器进料中加入微量二氯乙烷，就会使催化剂上促进副反应的活性中心中毒，抑制 CO_2 和 H_2O 的生成，而环氧乙烷的生成速率则不受影响，从而可使选择性从 60% 提高到 70%。

二、烧结和热失活

烧结和热失活都是由高温引起的催化剂结构和性能的变化，这类失活往往是不可逆的。烧结是指高温下由于晶形、孔结构等的变化造成催化剂的表面积缩小。热失活则指高温引起的催化剂化学组成和相组成的变化、活性组分被载体包埋、活性组分生成挥发性或可升华物质而损失等。在某些情况下，烧结引起的晶形、孔结构等的变化也可能包含热失活的因素，使二者之间难以明确区分。

1. 催化剂的烧结

工业固体催化剂大多是负载在具有很大大比表面积的多孔性载体物质上的高分散状态的活性组分，它们往往是许多性质偏离热力学平衡状态的体系。在低温下，这种不平衡状态能保持很长的时间。但当温度升高时，随着固体结构单元活动性的增加，体系倾向于变成更稳定的状态。因此，在高温下，所有固体催化剂都会发生不可逆的结构变化。

例如， γ -氧化铝和无定形硅胶由于比表面积大，是两种常用的催化剂载体。但处于持续高温下 γ -氧化铝会转变成 α -氧化铝， α -氧化铝

的比表面积只有 γ -氧化铝的几百分之一，从而使催化剂活性大为降低。无定形硅胶在高温下，特别是在某些杂质如钠离子的存在下，会转变成二氧化硅晶体，使催化剂的比表面积大大减小。

除了载体的结构、性能发生变化外，活性组分的分散状态在高温下也可能发生变化。例如，负载于 γ -氧化铝或无定形硅胶上的镍和铂催化剂，在高温下除了载体的比表面积会减小外，还会发生负载的金属晶粒长大，金属分散度降低，导致催化剂活性下降，而且这种烧结在比引起载体结构变化更低的温度下即可发生。

2. 催化剂化学组成和相组成的变化

在高温下，催化剂的各组分间会发生固相化学反应或相变和相分离，这些变化将改变催化剂活性中心的组成、结构和性质，导致催化剂活性和选择性下降。

固相化学反应可能发生在负载的活性组分和载体之间，也可能发生在不同的活性组分之间。前者如用于邻二甲苯催化氧化的负载于 TiO_2 上的 V_2O_5 催化剂在 $380\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 下工作 60 h 后会发现 V_2O_5 消失在催化剂表面形成约 $50\text{ }\mu\text{m}$ 深的 VO_2-TiO_2 固熔体导致 TiO_2 晶面间距改变。后者如合成氨催化剂中的 Al_2O_3 、 K_2O 、 CaO 等促进剂在高温下会和主催化剂 Fe_3O_4 发生固相化学反应，形成含氧化物促进剂的无定形相，使催化剂活性下降。

催化剂中许多物质都处于亚稳状态，在长期受热作用下会发生相变和相分离，导致催化剂活性和选择性下降。例如，用于 SO_2 催化氧化的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 催化剂当以 K_2O 为助催化剂时，其失活机理可能是：① SiO_2 载体和 K_2O 反应，使作为活性组分的熔融硫代焦钒酸钾分离析出低活性的 V_2O_5 相；② 生成低于 5 价的钒的复合氧化物；③ SiO_2 转变为低比表面积的黑硅石。

3. 活性组分被包埋

高温下，氧化物负载的金属催化剂中，金属晶粒会部分陷入氧化物载体中，形成活性金属组分四周被包埋的状态。例如，利用扫描电镜对 Pt/SiO_2 催化剂进行观察时发现，在 $1200\sim 1375\text{ K}$ 对此催化剂进行退火处理时， 100 nm 的铂晶粒部分陷入

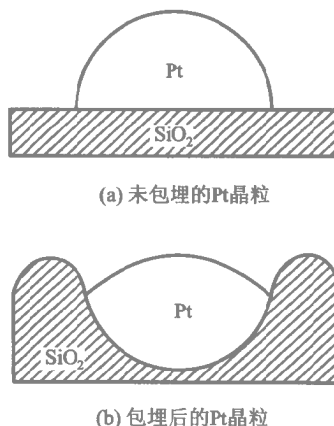


图 9.2 铂晶粒包埋于 SiO_2 中示意图

SiO_2 之中,周围的 SiO_2 隆起,将铂晶粒部分包埋,其过程如图 9.2 所示^[4]。由图 9.2 可见,包埋后铂晶粒的裸露表面远比包埋前小。

4. 活性组分的损失

催化剂的活性组分本身具有挥发性,或和其他组分生成具有挥发性或可升华的化合物都会造成活性组分的损失。例如,乙炔法生产氯乙烯过程中,负载于活性炭上的氯化汞催化剂被用于乙炔和氯化氢的加成反应,在反应过程中,一方面氯化汞会自载体上物理逸失,另一方面氯化汞还会和乙炔及以微量杂质形式存在的水蒸气反应生成汞和氯化亚汞,被反应气流带走,导致催化剂活性逐渐丧失。

三、污染

污染指某种物质沉积在催化剂表面上,覆盖部分活性中心或堵塞微孔,阻碍反应物达到活性中心引起的催化剂活性衰减。污染通常是指一种可逆过程,当沉积物被除去后,催化剂的活性即可恢复,此过程称为催化剂的再生。最常见的由污染引起的催化剂失活是积炭,也叫积焦。沉积在催化剂上的焦炭是一种复杂的碳氢化合物,其氢碳比通常在 0.4 到 1.0 之间。几乎所有有机催化反应都可能因积炭而使催化剂失活,但失活的速率可能有很大的差别。在重柴油催化裂化反应过程中,分子筛催化剂失活非常迅速,以至必须采用催化剂连续再生技术。但在石脑油催化重整、乙炔加氢等反应过程中,也会发生一定程度的积炭,但反应器的操作周期可达几个月。

在工业反应过程中,上述三种失活机理往往会同时存在。例如,在催化裂化反应过程中,除积炭外,分子筛催化剂还会因原料油中存在钒、钼等元素而发生重金属中毒;此外,在烧焦再生过程中,还会因高温和存在水蒸气,使分子筛的结构发生变化,通常称为水热老化。中毒与烧结和热失活通常是不可逆的,因此在工业反应器中,总要尽可能把这两种原因引起的失活限制在可以接受的水平上。可采取的措施有:改进催化剂的抗失活性能;提高反应器进料的净化程度;采用适当的反应温度等。

第二节 催化剂失活的数学描述

当催化剂失活速率较慢时,通常可用拟定态的方法描述反应器的行为。但当催化剂失活速率较快时,要准确描述反应器的行为,就必须知道在反应条件下催化剂活性变化的规律。为此,有必要研究催化剂失活的

数学描述，建立催化剂失活的数学模型。

一、失活动力学方程

Froment 和 Bischoff^[5,6] 曾提出催化剂活性 a 可表示为催化剂上沉积的焦炭或毒物量 c_d 的函数：

$$a = \phi(c_d) \quad (9.1)$$

而焦炭（或毒物）沉积量则是催化剂与反应物流的接触时间 t_c 和反应条件 X 的函数：

$$c_d = \psi(X, t_c) \quad (9.2)$$

这种方法虽然有利于阐明失活机理，但由于实验测定焦炭（或毒物）沉积量方面的困难以及数据处理比较困难，未被广泛使用。

目前普遍使用的描述催化剂失活规律的方法是由 Levenspiel 等提出的^[7,8]。他们将催化剂的活性直接和反应时间、反应条件相关联，用下面两个方程描述伴有催化剂失活时的反应动力学行为。

瞬时反应速率方程：

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{d\tau} = f_1(c_A)f_2(T)a \quad (9.3)$$

催化剂失活动力学方程：

$$r_a = -\frac{da}{dt_c} = f_3(c)f_4(T)f_5(a) \quad (9.4)$$

需注意的是，上两式中的 τ 和 t_c 虽然都是时间，但物理意义是不同的，式 (9.3) 中的 τ 为反应物料在反应器中的停留时间，而式 (9.4) 中的 t_c 则表示催化剂接触反应物料的时间，称为载流时间。上两式中的 a 为催化剂的活性，其定义为：

$$a = \frac{(-r_A)}{(-r_{A0})} = \frac{\text{某时刻催化剂的反应速率}}{\text{新鲜催化剂的反应速率}} \quad (9.5)$$

式 (9.3) 和式 (9.4) 中 浓度函数 f_1 和 f_3 一般可用幂函数，温度函数 f_2 和 f_4 可用 Arrhenius 关系式 活性函数 f_5 也可用幂函数。于是，对反应



反应速率方程和失活动力学方程可分别写为：

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{d\tau} = k_0 e^{-E/RT} c_A^n a \quad (9.6)$$

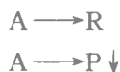
和

$$r_a = -\frac{da}{dt_c} = k_{d0} e^{-E_d/RT} c_i^m a^d \quad (9.7)$$

式(9.7)中, k_{d0} 和 E_d 分别为失活频率因子和失活活化能, c_i 表示引起催化剂失活的组分的浓度, 可以是反应物、反应产物或微量杂质, m 称为失活的浓度级数 d 称为失活的活性级数。

Levenspiel 等根据失活机理, 把催化剂失活分成以下四种类型, 并分别用不同形式的失活动力学方程进行描述。

1. 平行失活

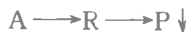


即由反应物引起的失活, 通常为积炭, 其失活动力学方程为:

$$-\frac{da}{dt_c} = k_d c_A^m a^d \quad (9.8)$$

失活的活性级数 d 为主反应 Thiele 模数 ϕ 的函数 当 $\phi < 0.5$ 内扩散阻力可忽略时, 催化剂呈均匀失活, $d=1$; $\phi > 5$ 内扩散阻力很大时 催化剂呈壳层推进失活, $d=3$; 当内扩散阻力在上述两种极限状况之间时, d 在 1 和 3 之间。

2. 串联失活

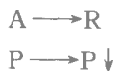


即由反应产物引起的失活, 通常亦为积炭, 其失活动力学方程为:

$$-\frac{da}{dt_c} = k_d c_R^m a^d \quad (9.9)$$

无论处于什么扩散状况, d 的值均接近 1。

3. 并列失活



即由微量杂质中毒引起的失活, 其失活动力学方程为:

$$-\frac{da}{dt_c} = k_d c_P^m a^d \quad (9.10)$$

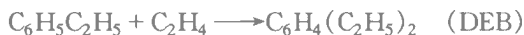
d 为毒物扩散 - 反应 Thiele 模数 ϕ_d 的函数, 视内扩散阻力的大小, 其值在 1 和 3 之间。

4. 独立失活

催化剂的活性衰减和组分浓度无关, 而仅与催化剂的载流时间有关, 其失活动力学方程为:

$$-\frac{da}{dt_c} = k_d a^d \quad (9.11)$$

这类失活主要指烧结和热失活引起的活性衰减。但有时某些属于前三类的失活过程, 也可简化处理为独立失活。如苯气相乙基化反应过程



中, 苯引起的失活属平行失活, 乙苯和二乙苯引起的失活属串联失活, 但因为反应过程中苯、乙苯和二乙苯浓度之和为常数, 即:

$$c_B + c_{\text{EB}} + c_{\text{DEB}} = \text{常数}$$

这三种组分对催化剂失活的作用差别也不大, 所以失活动力学方程可写为:

$$-\frac{da}{dt_c} = k_d (c_B + c_{\text{EB}} + c_{\text{DEB}}) a^d = k'_d a^d \quad (9.12)$$

所以, 在苯气相乙基化反应过程中, 芳烃引起的失活可近似按独立失活处理。

例 9-1 Summers 和 Hegedus (J. Catalysis, 1978, 51:185) 曾在固定床反应器中对净化汽车尾气的钯催化剂进行加速失活研究 获得尾气中 CO 和烃类氧化反应的转化率随时间变化的数据如下:

时间/h	5	10	15	20	25	30	35	40
转化率	0.57	0.53	0.52	0.50	0.48	0.45	0.43	0.41

设反应为一级反应, 催化剂失活可按一级独立失活处理, 试确定实验条件下的失活速率常数。

解: 设实验固定床反应器可视为平推流反应器, 则可写出其物料衡算方程为:

$$\frac{m}{q_{nA0}} = \int \frac{dx_A}{-r_A} = \int \frac{dx_A}{kac_A} = \frac{1}{kac_{A0}} \int \frac{dx_A}{1-x_A} \quad (\text{A})$$

积分上式得：

$$\frac{mc_{A0}}{q_{nA0}} = \tau = \frac{1}{ka} \ln \frac{1}{1-x_A} \quad (\text{B})$$

对一级独立失活有：

$$\begin{aligned} -\frac{da}{dt} &= k_d a \\ a &= e^{-k_d t_c} \end{aligned} \quad (\text{C})$$

将式 (C) 代入式 (B) 得：

$$\frac{mc_{A0}}{q_{nA0}} = \tau = \frac{1}{k e^{-k_d t_c}} \ln \frac{1}{1-x_A} \quad (\text{D})$$

式 (D) 可整理为：

$$\ln \ln \frac{1}{1-x_A} = \ln(k\tau) - k_d t_c$$

可见, $\ln \ln \frac{1}{1-x_A}$ 和 t_c 为直线关系, 直线的斜率即为失活速率常数 k_d 。由实验数据可

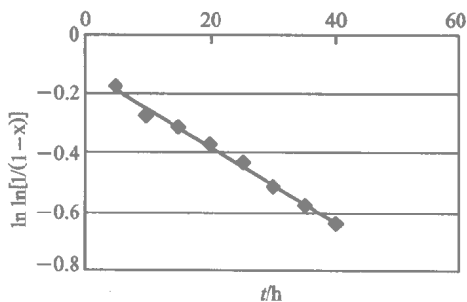
得不同反应时间的 $\ln \ln \frac{1}{1-x_A}$, 如下表所列：

t_c/h	5	10	15	20	25	30	35	40
$\ln \ln \frac{1}{1-x_A}$	-0.170	-0.281	-0.309	-0.367	-0.425	-0.514	-0.576	-0.639

以 t 为横坐标, $\ln \ln \frac{1}{1-x_A}$ 为纵坐标 将上表数据作图 (见下图) 并通过线性回归得到：

$$\ln \ln \frac{1}{1-x_A} = -0.1192 - 0.0129 t_c$$

因此失活速率常数 $k_d \approx 0.0129 \text{ h}^{-1}$



二、独立失活的载流时间理论

在上述各种失活动力学方程中，应用最广的是独立失活的动力学方程。原因是在许多实际反应过程中，影响催化剂失活的因素很多，或失活速率很快，要分清各种因素对催化剂失活所起的作用，无论在实验测定还是数据处理上都有难以克服的困难。于是，只能将催化剂的活性和一定反应条件下的载流时间相关联。

早在 1945 年，Voorhies^[9] 就提出了一个经验公式，用载流时间 t_c 来关联重柴油催化裂化过程中催化剂活性的衰减：

$$a = A t_c^n \quad (9.13)$$

对一定的原料油，在一定的反应温度下， A 和 n 均为常数。此后，又有许多研究者提出了各种不同形式的用载流时间来关联重柴油催化裂化过程中催化剂失活的方程。20 世纪 60 年代末，Wojciechowski^[10] 用载流时间理论将这些方程统一了起来，并分析了失活参数取值范围不同时的失活行为。

1. 载流时间理论的基本方程

假定在一次失活事件中，一个焦炭（或毒物）分子将影响 m 个活性中心，那么失活速率可表示为：

$$-\frac{dc_s}{dt_c} = k_{md} c_s^m c_i \quad (9.14)$$

式中 c_s 是在时刻 t_c 活性中心的浓度， c_i 是使催化剂失活的组分的浓度，并假定它不随时间而变化， k_{md} 是以活性中心浓度减少为表征的失活速率常数。积分式 (9.14) 可得：

$$c_s = (1 + G t_c)^{-M} c_{s0} \quad (9.15)$$

式中 c_{s0} 是活性中心的初始浓度， G 和 M 均为失活参数：

$$G = (m - 1) k_{md} c_i c_{s0}^{m-1}$$

$$M = (m - 1)^{-1}$$

对反应物 A，催化反应的通用速率方程可写成：

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k^0 c_s^n f(c_A)$$

式中， n 是对于活性中心的反应级数， k^0 是反应速率常数， $f(c_A)$ 是取决

于反应机理的一个函数。由式 (9.15)可得：

$$c_s^n = (1 + Gt_c)^{-Mn} c_{s0}^n = (1 + Gt_c)^{-N} c_{s0}^n \quad (9.17)$$

式中, $N = Mn$, 称为失活指数, 根据它的数值可定义三类不同的失活行为 即 第一类, $N < 1$; 第二类, $N = 1$ 第三类, $N > 1$ 它们的特征将在后面讨论。将式 (9.17) 代入式 (9.16) 得：

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k^0 c_{s0}^n (1 + Gt_c)^{-N} f(c_A) \quad (9.18)$$

令：初始反应速率常数

$$k^* = k^0 c_{s0}^n \quad (9.19)$$

和瞬时反应速率常数

$$k = k^* (1 + Gt_c)^{-N} \quad (9.20)$$

则有：

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kf(c_A) \quad (9.21)$$

式 (9.20) 是按独立失活处理时催化剂失活的通式, 文献上发表的各种独立失活关联式均可看成此式的特例, 如表 9.2 所示。

表 9.2 不同研究者发表的独立失活函数

失活函数类型	研究者	活性衰减方程	失活微分方程	说明
线性	Maxtel (1951) Eley - Rideal(1941) Crowe(1970) Crowe - Lee (1971)	$a = a_0 - At$	$\frac{da}{dt} = -A$	$m = 0$ $k_d = A$ $a(0) = a_0$
指数	Pease - Steward(1925) Weekman(1968) Qgunge - Ray(1970)	$a = a_0 e^{-At}$	$\frac{da}{dt} = -Aa$	$m = 1$ $k_d = A$ $a(0) = a_0$
双曲线	Gesmain - Maurel(1958) Qgunge - Ray(1971)	$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + At$	$\frac{da}{dt} = -Aa^2$	$m = 2$ $k_d = A$ $a(0) = a_0$
幂函数	Voorhies(1945) Nace(1971)	$a = At^{-M}$	$\frac{da}{dt} = -Aa^m$	$A(m-1) \gg 1$ $a(0) = \infty$
通用	Wojciechowski(1968)	$a = (1 + Gt)^{-N}$	$\frac{da}{dt} = -k_d a^m$	$G = k_d(m-1)$ $N = \frac{1}{m-1}$ $a(0) = 1$

2. 三种失活类型

当催化剂失活较快时，工业反应器往往需选用流化床反应器或移动床反应器，以适应催化剂连续再生的需要。但在实验室进行动力学研究时，因为固定床反应器结构简单，操作方便，仍是一种常用的反应器。由于催化剂活性逐渐降低，固定床反应器的操作将呈现某种时变特征，这时，上面提到的三种失活类型的催化剂的行为将有很大的不同^[11]。

在固定床反应器中进行如下简单反应：



若催化剂发生独立失活，在任一瞬时，反应器出口 A 的转化率可表示为：

$$x_A = f(k, \tau) \quad (9.22)$$

设反应器操作周期为 t_f ，则在此操作周期内 A 的平均转化率为：

$$\bar{x}_A = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} x_A dt_c \quad (9.23)$$

将式 (9.20)、式 (9.22) 代入式 (9.23) 则有：

$$x_A = f_1(k^*, G, N, \tau, t_f) \quad (9.24)$$

若令反应器中催化剂装量和整个操作周期内通过反应器的反应物量之比为 p （此比值在催化裂化中称为剂油比），则有：

$$\tau = b p t_f \quad (9.25)$$

式中 b 为一比例常数。于是式 (9.24) 可改写为：

$$x_A = F(k^*, G, N, b, p, t_f) \quad (9.26)$$

式 (9.26) 说明 A 的平均转化率是 k^*, G, N, b, p, t_f 的函数，但对确定的催化剂和反应物料，在一定温度下 k^*, G, N, b 均是固定的，在实验中可改变的只有 p 和 t_f 。

图 9.3 为根据模拟计算结果标绘的三类失活中时均转化率 x_A 和 p, t_f 的关系。由图可见，对第一类失活，即 $N < 1$ 时，随着载流时间 t_f 的增加，转化率将逐渐增加，而且无论 p 为什么数值，当载流时间足够长时，转化率都将达到 1（不可逆反应）或平衡转化率（可逆反应）。对第二类失活，即 $N = 1$ 时，随着载流时间的增加，转化率也将逐渐增加，但当 p 较小时，转化率将趋近一小于 1 或平衡转化率的定值，只有当 p 足够大时，转化率才会随载流时间的增加而趋近 1 或平衡转化率。对第三类失活，即 $N > 1$ 时，对一定大小的 p 值，随着载流时间的增加，转化率先逐渐增加，在达到一最大值后，转化率将逐渐下降。这是因为对第三类失

活，在载流时间较短时，随着载流时间的增加使物料停留时间增加起主导作用，而在载流时间较长时，随着载流时间的增加使催化剂失活程度增加起主导作用。

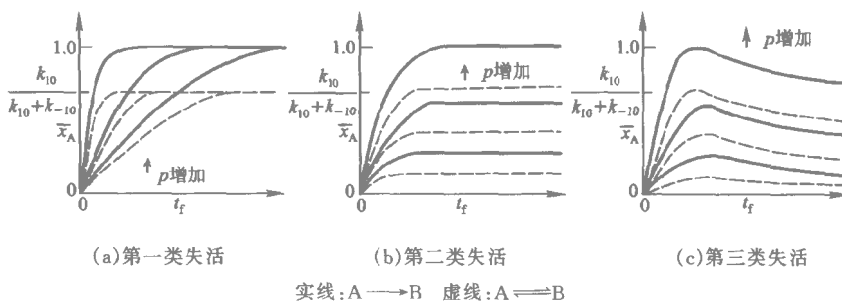
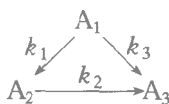


图 9.3 三类失活中 \bar{x}_A 和 p, t_f 的关系

上述三种失活类型在实验研究中均已发现。第一类失活如以无定形硅铝为催化剂的催化裂化反应，第二类失活如分子筛催化剂上的异丙苯裂解反应，第三类失活如以分子筛为催化剂的催化裂化反应。

对存在并联、串联副反应的复杂反应系统，上述三种失活类型对固定床反应器的时均选择性行为也会有不同的影响。

对催化剂失活的并、串联反应系统：



若催化剂失活对各反应的影响是相同的，可用如下微分方程描述固定床反应器中上述反应体系的行为：

$$\frac{dc_{A1}}{d\tau} = -(k_1^* + k_3^*)(1 + Gt_c)^{-N} c_{A1} \quad (9.27)$$

$$\frac{dc_{A2}}{d\tau} = (1 + Gt_c)^{-N} (k_1^* c_A - k_2^* c_{A2}) \quad (9.28)$$

以式 9.27 除以式 9.28 得：

$$\frac{dc_{A2}}{dc_{A1}} = \frac{k_2^* c_{A2}}{(k_1^* + k_3^*) c_{A1}} - \frac{k_1^*}{k_1^* + k_3^*} \quad (9.29)$$

可见瞬时选择性和转化率是一一对应的，且两者的关系仅和初始反应速率常数有关，在转化率 - 选择性相平面图上，两者的关系可用一曲线表

示。但固定床反应器在一定操作时间内的时均转化率和选择性的关系却不是一一对应的，两者的关系会落在相平面图上的某一区域内，如图 9.4 所示。该区域的上界称为最优选择性曲线，下界称为最差选择性曲线，即对每一个时均转化率，时均选择性均有一最大值和一最小值。

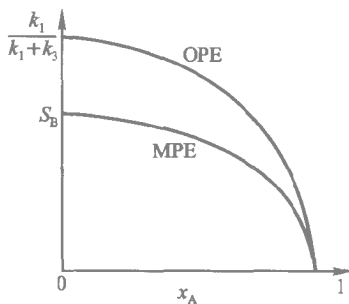
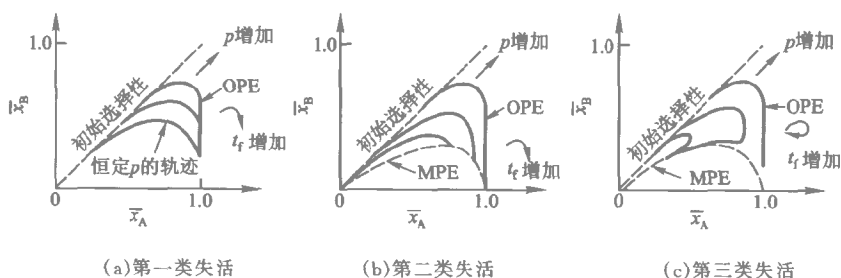


图 9.4 固定床反应器的时均选择性行为

对三种失活类型的催化剂，最优选择性曲线（OPE）都是在 p 值趋近于无限大的条件下获得的，实际上它就是瞬时选择性曲线。但三种失活类型催化剂的最差选择性曲线（MPE）则是由不同的点的集合构成的，如图 9.5 所示。



(a) 第一类失活

(b) 第二类失活

(c) 第三类失活

图 9.5 三种失活类型催化剂的最优选择性曲线和最差选择性曲线

图 9.5 中，每一条曲线均表示在一定 p 值下一系列不同载流时间的实验（或模拟计算）结果的集合，图中箭头表示载流时间增加的方向。第一类失活催化剂的最差选择性曲线是在 p 值趋近零的条件下，由一系列不同载流时间的实验结果标绘得到的。第二类失活催化剂在一定 p 值下，随着载流时间的延长，时均转化率和选择性都会达到一定值，即对每一 p 值，其时均转化率 - 选择性曲线都会有一终点，这些终点的集合构成了最差选择性曲线。第三类失活催化剂的最差选择性曲线和其最优选择性曲线一样，也是在 p 值趋近无限大的条件下得到的，在载流时间较短时得到最优选择性曲线，而在载流时间较长时得到最差选择性曲线。

Weekman 等^[12]曾注意到：在实验室固定床反应器中进行催化裂化分子筛催化剂评价时可能导致错误的结果，即某种在实验室中认为性能

较优的催化剂在工业提升管反应器中其性能可能反而不如另一种在实验室中认为性能较差的催化剂，他们把这种现象称为催化剂评价中的“陷阱”。

朱开宏等^[13]利用独立失活的载流时间理论对上述现象作出了解释，并提出了避免“陷阱”的方法。通过大量模拟计算，他们发现对第一类失活和第二类失活，最优选择性曲线和最差选择性曲线是靠得很近的，即这两类催化剂的时均选择性和瞬时选择性是很接近的。因此，对这两类催化剂，利用固定床实验反应器中的结果能够准确预测其在工业提升管反应器中的行为。

但对第三类失活的催化剂，问题要复杂得多。这类催化剂在固定床反应器中的时均选择性范围可能是很宽的，即时均选择性和瞬时选择性可能会有很大的不同。而催化裂化分子筛催化剂的失活行为正好属于第三类失活。

图 9.6 为属于第三类失活的 A、B 两种催化剂在 $p=5.8$ 的条件下通过模拟计算得到的时均选择性曲线。这两种催化剂的动力学参数如下所列：

	A	B
k_1^*	36	300
k_2^*	1.5	12
k_3^*	9	60
G	370	100
N	1.4	8

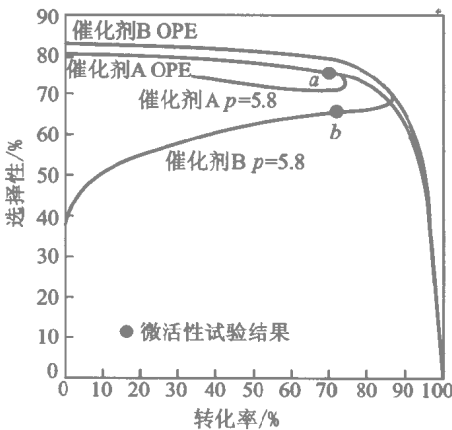


图 9.6 固定床反应器评价催化剂的分析

由图和动力学参数可见, 催化剂 B 的初始选择性 $[k_1^*/(k_1^* + k_3^*)]$ 高于催化剂 A 而这两种催化剂的 $k_2^*/(k_1^* + k_3^*)$ 是相同的 因此催化剂 B 的瞬时选择性始终高于催化剂 A。但催化剂 B 失活较快, 将在较短载流时间下达到最大转化率, 而且在达到最大转化率后其时均选择性和瞬时选择性的差别也较大。如果催化剂的评价实验是在 $p = 5.8$ 和载流时间 $t_f = 0.6$ s 的条件下进行的, 两种催化剂的实验结果分别为图 9.6 中的 a、b 两点 即催化剂 A 的时均转化率和选择性分别为 73.04% 和 73.74% 催化剂 B 的时均转化率和选择性分别为 72.93% 和 65.93%。催化剂 A 的性能似乎优于催化剂 B, 此结论当然是错误的。发生此错误的原因是催化剂 B 失活较快, 在实验条件下其时均选择性已落到了最差选择性曲线上 而催化剂 A 的时均选择性则在最优选择性曲线上。要避免这种“陷阱”其实并不困难, 只要保证固定床反应器中进行的催化剂评价实验的结果落在最优选择性曲线上就行了。而实验结果是否落在最优选择性曲线上是很容易鉴别的: 在最优选择性曲线上时均转化率随载流时间增加而增加, 而在最差选择性曲线上时均转化率随载流时间增加而减小。

第三节 独立失活催化反应器的计算

当反应器中催化剂失活可视为独立失活时, 催化剂的活性仅为载流时间的函数, 因此只需将一定载流时间下的催化剂活性代入动力学方程, 即可求解反应器的物料衡算方程 (或和能量衡算方程联立求解)。现以等温活塞流反应器为例说明独立失活催化反应器的计算方法。

在活塞流反应器中进行一简单反应 $A \rightarrow B$ 若反应级数为二级 当考虑催化剂失活时, 其物料衡算方程为:

$$u \frac{dy_A}{dz} = -k^* a y_A^2 \quad (9.30)$$

式中 y_A 为组分 A 的分率。

令量纲为一距离

$$\xi = \frac{z}{L}$$

式中 L 为反应器床层长度, 则式 9.30 可改写为:

$$\frac{u}{L} \frac{dy_A}{d\xi} = -k^* a y_A^2 \quad (9.31)$$

即：

$$\frac{dy_A}{d\xi} = -\frac{k^*}{S_V}ay_A^2 = -Aay_A^2 \quad (9.32)$$

式中, S_V 为体积空速, $S_V = \frac{u}{L}$; A 为反应因子, $A = \frac{k^*}{S_V}$ 。

设催化剂失活为一级独立失活, 故有：

$$a = e^{-k_d t_c} = e^{-k_d t_f \theta} = e^{-\lambda \theta} \quad (9.33)$$

式中, θ 为量纲为一载流时间 $\theta = \frac{t_c}{t_f}$, t_f 为总载流时间, $\lambda = k_d t_f$ 称为失活因子。于是, 式 (9.32) 可改写为：

$$\frac{dy_A}{d\xi} = -Ay_A^2 e^{-\lambda \theta} \quad (9.34)$$

上式对所有反应物流为活塞流的反应器均适用, 而不论反应器的具体形式是固定床、移动床还是流化床。但因为在这三种反应器中, 催化剂的失活情况各有不同, 所以式 (9.34) 的求解方法也各有不同, 下面分别讨论^[14]。

一、固定床反应器

当考虑催化剂失活时, 固定床反应器的操作是一非定态过程, 但对任何 θ 边界条件均为 $\xi=0, y_A=1$ 。将式 (9.34) 写成：

$$\frac{dy_A}{y_A^2} = -Ae^{-\lambda \theta} d\xi \quad (9.35)$$

积分上式得：

$$y_A^{-1} = Ae^{-\lambda \theta} \xi + C \quad (9.36)$$

利用边界条件求得 $C=1$ 所以：

$$y_A = \frac{1}{1 + Ae^{-\lambda \theta} \xi} \quad (9.37)$$

在反应器出口处, $\xi=1$ 故有：

$$y_A = \frac{1}{1 + Ae^{-\lambda \theta}} \quad (9.38)$$

在整个操作周期内, 即从 $\theta=0$ 到 $\theta=1$ 对上式进行积分, 求得时均转化

率

$$\begin{aligned}\bar{x}_A &= 1 - \bar{y}_A = 1 - \int_0^1 y_A d\theta = 1 - \int_0^1 \frac{d\theta}{1 + A e^{-\lambda\theta}} \\ &= 1 - \left[\theta + \frac{1}{\lambda} \ln(1 + A e^{-\lambda\theta}) \right]_0^1 = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{1 + A}{1 + A e^{-\lambda}} \right) \quad (9.39)\end{aligned}$$

二、并流移动床反应器

在移动床反应器中，催化剂自进口向出口移动，反应器中不同位置的催化剂具有不同的载流时间和活性，但反应器中一定位置的催化剂的活性不随运行时间而变化，因此这是一定态过程。在反应物流和催化剂并流条件下， $\theta = \xi$ 于是式 (9.34) 变为：

$$\frac{dy_A}{d\xi} = -A y_A^2 e^{-\lambda\xi} \quad (9.40)$$

边界条件仍为 $\xi = 0$ 处， $y_A = 1$ 。将式 (9.40) 积分得：

$$\frac{1}{y_A} = -\frac{A}{\lambda} e^{-\lambda\xi} + C \quad (9.41)$$

利用边值条件求得 $C = 1 + \frac{A}{\lambda}$ 所以：

$$y_A = \frac{\lambda}{\lambda + A(1 - e^{-\lambda\xi})} \quad (9.42)$$

于是 转化率

$$x_A = 1 - y_A = \frac{A(1 - e^{-\lambda\xi})}{\lambda + A(1 - e^{-\lambda\xi})} \quad (9.43)$$

出口处 $\xi = 1$ 其转化率为：

$$x_A = \frac{A(1 - e^{-\lambda})}{\lambda + A(1 - e^{-\lambda})} \quad (9.44)$$

三、流化床反应器

在流化床反应器中，当反应物流和催化剂均为连续进出料时，也是一定态过程。催化剂的平均活性为：

$$a = \int_0^\infty E(\theta) e^{-\lambda\theta} d\theta \quad (9.45)$$

设催化剂的流型为全混流，则有：

$$E(\theta) = e^{-\theta}$$

代入式 9.45 得：

$$\alpha = \int_0^{\infty} e^{-(1+\lambda)\theta} d\theta = \frac{1}{1+\lambda} \quad (9.46)$$

将上式代入活塞流反应器的物料衡算方程式 (9.34)：

$$\frac{dy_A}{d\xi} = -\frac{A}{1+\lambda} y_A^2 \quad (9.47)$$

移项积分得：

$$-\frac{1}{y_A} = -\frac{A}{1+\lambda} \xi + C \quad (9.48)$$

利用边值条件 $\xi=0$ 处 $y_A=1$ 求得 $C=-1$ 所以：

$$y_A = \frac{1+\lambda}{1+\lambda+A\xi} \quad (9.49)$$

在反应器出口处有：

$$y_A = \frac{1+\lambda}{1+\lambda+A} \quad (9.50)$$

于是，出口转化率为：

$$x_A = 1 - y_A = \frac{A}{1+\lambda+A} \quad (9.51)$$

例 9-2 在一固定床反应器中，在 800 kPa 和 700 K 等温条件下进行气固相催化反应 $A \rightarrow B$ 催化剂装量为 10 kg 反应气流的流量为 100 L/min。该反应为一级反应，700 K 时的反应动力学方程为：

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{d\tau} = 0.046 c_A a \quad \text{mol}/(\text{g} \cdot \text{min})$$

由于进料中含有微量杂质，会吸附在催化剂表面上而使其缓慢中毒，失活服从一级独立失活，可表示为：

$$\frac{da}{dt} = -0.069 a \quad (\text{l/d})$$

当反应器出口转化率降至 90% 时，停止操作，催化剂进行再生，试计算：

- (1) 反应器的操作周期；
- (2) 反应器操作周期内组分 A 的平均转化率。

解：首先计算需再生时催化剂的活性：

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -0.046c_A a$$

$$\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = -0.046a \int_0^\tau d\tau = -0.046a\tau$$

$$\ln \frac{c_A}{c_{A0}} = -0.046a\tau$$

$$\tau = \frac{m}{q_V} = \frac{10 \text{ kg}}{100 \text{ L/min}} = 100 \text{ g} \cdot \text{min/L}$$

$$\ln \frac{c_A}{c_{A0}} = -4.6a$$

$$-4.6a = \ln 0.1 = -2.3$$

$$a = 0.5$$

即需要再生时催化剂活性为初始活性的 50%。然后计算活性降到初始活性的 50% 所需的时间：

$$\frac{da}{dt_c} = -0.069a$$

$$\frac{da}{a} = -0.069dt_c$$

$$\int_1^{0.5} \frac{da}{a} = -0.069 \int_0^t dt_c = -0.069t_c$$

$$\ln 0.5 = -0.693 = -0.069t_c$$

$$t_c = 10 \text{ d}$$

所以反应器操作周期为 10 d。

不同操作时间组分 A 的转化率可由下式计算：

$$x_A = 1 - \frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - \exp(-4.6a) = 1 - \exp[-4.6 \exp(-0.069t_c)]$$

计算不同操作时间的活性和转化率：

t_c/d	a	$x_A/\%$
0	1.000	99.0
2	0.871	98.2
4	0.759	97.0
6	0.661	95.2
8	0.576	92.9
10	0.502	90.0

一个操作周期内的平均转化率为：

$$\bar{x}_A = \left[\frac{99.0 + 2 \times (98.2 + 97.0 + 95.2 + 92.9) + 90.0}{2 \times 5} \right] \% = 95.56 \%$$

第四节 具有复杂失活机理的固定床催化反应器

当反应器中催化剂失活必须按平行失活、串联失活、并列失活等机理考虑时，催化剂的活性不仅与载流时间有关，而且与催化剂所处的浓度、温度环境有关。现以同时经历平行失活和独立失活的固定床催化反应器为例，说明这类反应器数学模型的求解方法，并探讨这类反应器的动态特性。

一、具有复杂失活机理的固定床反应器的数学模型

在固定床反应器中进行如下放热反应



反应物 A 和 B 均会引起催化剂失活，在 B 大大过量的条件下，其浓度在反应器中的变化可以忽略，由 B 引起的失活可按独立失活处理，而由 A 引起的失活则需按平行失活处理。设活塞流模型依然适用，则反应器的动态行为可用如下数学模型描述：

物料衡算方程

$$\frac{\partial c_A}{\partial t_c} + u \frac{\partial c_A}{\partial z} = -ak_0 e^{-E/RT} c_A^n \quad (9.52)$$

能量衡算方程

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t_c} + u \frac{\partial T}{\partial z} \right) = ak_0 e^{-E/RT} c_A^n (-\Delta H) - \frac{4U}{d_t} (T - T_c) \quad (9.53)$$

失活方程

$$\frac{da}{dt_c} = - (k_{dA} e^{-E_{dA}/RT} c_A^{m_{dA}} a^{n_A} + k_{dB} e^{-E_d/RT} a^{n_d}) \quad (9.54)$$

式 (9.54) 右边第一项表示反应物 A 引起的平行失活，第二项表示反应物 B 引起的独立失活。

上述偏微分方程组的初始条件和边值条件分别为：

初始条件

$$t_c = 0, 0 \leq z \leq L, a = 1 \quad (9.55)$$

边值条件

$$z=0, t_c \geq 0, c_A = c_{A0}, T = T_0 \quad (9.56)$$

因为固定床反应器的操作周期，即催化剂的载流时间远大于反应物料的停留时间，式(9.52)和式(9.53)中的 $\frac{\partial c_A}{\partial t_c}$ 和 $\frac{\partial T}{\partial t_c}$ 远小于 $u \frac{\partial c_A}{\partial z}$ 和 $u \frac{\partial T}{\partial z}$ ，故可略去，于是偏微分方程式(9.52)和式(9.53)可简化为常微分方程：

$$u \frac{dc_A}{dz} = -ak_0 e^{-E/RT} c_A^n \quad (9.57)$$

$$\rho c_p u \frac{dT}{dz} = ak_0 e^{-E/RT} c_A^n (-\Delta H) - \frac{4U}{d_t} (T - T_c) \quad (9.58)$$

利用初始条件式(9.55)和边界条件式(9.56)，通过交替求解方程(9.57)、(9.58)和(9.54)可模拟上述固定床反应器的动态行为，即反应器内反应物流的组成、温度分布和催化剂活性分布随时间的变化。具体做法是：根据初始条件，在开始操作时床层内催化剂活性 a 均为 1。通过联立求解物料衡算方程和能量衡算方程可得到 t_0 时刻反应器中的浓度分布和温度分布。利用拟定态假定，设在 $t_c = 0 \sim t_{c1}$ 这一时间间隔内反应器中的组成和温度分布保持不变，利用此组成和温度分布，对每一微元床层，求解失活方程(9.54)得到 $t_c = t_{c1}$ 时刻催化剂床层的活性分布；根据 t_{c1} 时刻的床层活性分布，又通过联立求解物料衡算方程和能量衡算方程，可得到 $t_{c1} \sim t_{c2}$ 时间间隔内反应器中的浓度分布和温度分布；这样交替进行，即可得到任何时刻催化剂床层的组成、温度和活性分布。

二、具有复杂失活机理的绝热固定床反应器的动态行为

程迎生等^[15]对具有复杂失活机理的绝热固定床反应器的动态行为作了分析。根据平行失活速率和独立失活速率的相对大小以及失活活化能和反应活化能的相对大小，进行放热反应的绝热固定床反应器的动态行为有以下四种情况。

(1) 平行失活速率大于独立失活速率，失活活化能小于反应活化能。由于平行失活为主，且失活活化能较小，温度对失活的影响较小，随着组分 A 的浓度逐渐下降，失活速率也逐渐减缓，所以反应器进口处失活最快，反应器呈现层次失活的特征，随操作时间的增加，反应区逐渐由进口向出口移动。这种情况的床层活性分布随时间的变化如图 9.7 所示。

(2) 平行失活速率大于独立失活速率，失活活化能大于反应活化能。和第一种情况相比，因为失活活化能较大，温度对失活的影响较大，所以，

虽然随着组分 A 的消失，浓度对失活的影响逐渐减小，但因温度逐渐升高，在一定管长范围内，温度升高对失活的影响可能超过浓度降低的影响，于是床层活性分布将出现一极小点。这种情况的床层活性分布随时间的变化如图 9.8 所示。

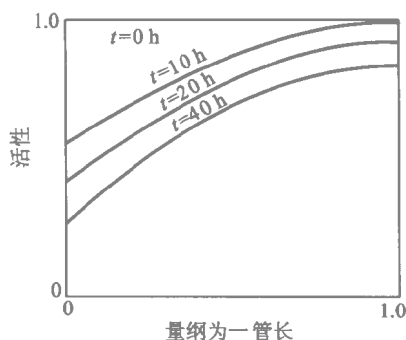


图 9.7 第一种情况床层活性分布的变化

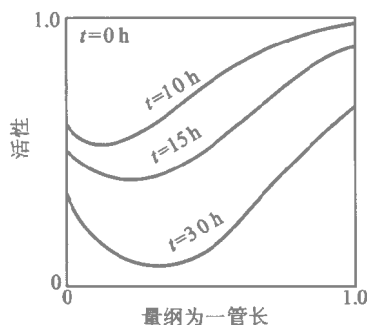


图 9.8 第二种情况床层活性分布的变化

(3) 平行失活速率小于独立失活速率，失活活化能小于反应活化能。由于以独立失活为主且失活活化能较小，因此浓度、温度变化对失活的影响均较小，床层表现为均匀失活。这种情况的床层活性分布随时间的变化如图 9.9 所示。

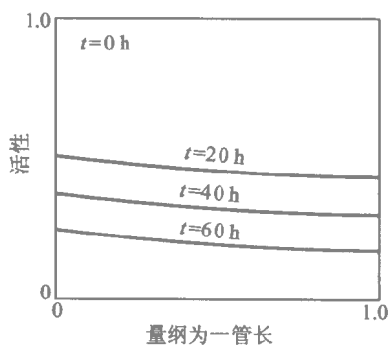


图 9.9 第三种情况床层活性分布的变化

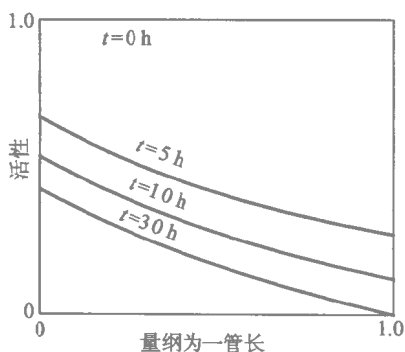


图 9.10 第四种情况床层活性分布的变化

(4) 平行失活速率小于独立失活速率，失活活化能大于反应活化能。

和情况 3) 相比, 由于失活活化能较大, 因此随着温度升高, 失活速率将明显加快, 床层后部活性将低于前部。这种情况的床层活性分布随时间的变化如图 9.10 所示。

对催化剂失活较快的固定床反应器, 操作周期是反应器设计和操作中必须认真考虑的一个重要问题。在确定反应器的结构和操作条件时应仔细分析催化剂失活过程的特征。例如, 对上述情况 (1) 因为床层后部失活较慢, 适当增加催化剂用量对延长反应器的操作周期的作用可能会较显著, 但对上述情况 (4), 因为床层后部失活较快, 增加催化剂用量对延长反应器的操作周期的作用可能就很有限了。

三、案例分析: 可变床层高度固定床反应器

为延长固定床反应器的操作周期, 工程上通常采用两种方法: ①增加催化剂用量, 降低空速; ②随着催化剂失活, 逐步提高反应温度。但若根据反应的特征, 对反应器的结构作合理的安排, 则可能取得更好的效果。倪进方等^[16,17]在分子筛催化剂苯气相乙基化制乙苯过程开发中, 曾提出一种可变床层高度固定床反应器, 不但大幅度延长了反应器的操作周期, 而且改善了反应的选择性。

1. 苯气相乙基化反应的特征

通过实验研究和数学模拟, 发现苯气相乙基化反应过程有以下特点:

(1) 这是一个相当复杂的反应过程, 除生成主产物乙苯外, 还会生成二乙苯、正丙苯、异丙苯、甲苯、二甲苯等副产物。在工业装置中, 二乙苯和正、异丙苯将在分离后返回反应器, 通过反烃化反应转化成乙苯, 二甲苯和部分甲苯则将随产品乙苯送往乙苯脱氢工序。二甲苯在乙苯脱氢工序中基本上不发生反应, 部分二甲苯将混入苯乙烯产品, 影响苯乙烯的质量, 部分二甲苯将作为惰性组分在乙苯脱氢工序中循环, 而为了避免二甲苯的积累, 必须排放部分循环物料, 造成物料损失。因此, 二甲苯和甲苯等甲基芳烃是影响产品质量和过程经济指标的主要副产物, 在苯乙基化反应过程中应尽可能降低二甲苯和甲苯的产率。

(2) 这是一中等强度的放热反应, 每反应掉 1 mol 乙烯 (C_2H_4) 约放出 105 kJ 热量。又因为二甲苯是乙苯发生串联副反应的产物, 所以为抑制二甲苯的生成, 反应产物中乙苯浓度不宜过高, 根据小试工艺研究的结果, 乙苯总选择性若要达到 98.5%, 反应器出口乙苯摩尔分数不应高于 17%, 这相当于进料中苯-乙烯摩尔比为 7.6。在此条件下计算得到反应物系的绝热温升约为 120 °C。

(3) 分子筛催化剂的适宜温度范围为 350~450 °C。在此温度范围

内, 经实验研究, 颗粒催化剂主反应的表观活化能约为 25 kJ/mol 而生成二甲苯的串联副反应的表观活化能约为 37.7 kJ/mol 。可见主反应的表观活化能较小, 提高反应温度对催化剂活性的影响较小。根据计算, 即使把反应温度从 350°C 提高到 450°C , 反应速率常数的增加还不到一倍。而且由于副反应活化能高于主反应活化能, 提高温度还会降低选择性。

(4) 新鲜催化剂对乙基化反应有很高的活性, 当反应压力为 1.7 MPa 时, 即使空速达到 $6 \text{ g C}_2\text{H}_4/(\text{g cat}\cdot\text{h})$, 乙烯转化率仍可达 99% 以上。但催化剂使用过程中会较快失活, 当反应压力为 1.7 MPa 空速为 $2 \text{ g C}_2\text{H}_4/(\text{g cat}\cdot\text{h})$ 时, 两星期后转化率将降至 99% 以下。研究表明, 反应物乙烯、苯和反应产物乙苯、二乙苯等都会使催化剂失活, 但乙烯引起的失活比芳烃快得多。

2. 变床层高度固定床反应器的构思

对气固相催化反应, 如第四章中所述, 绝热固定床反应器由于结构简单, 操作方便, 通常是首先考虑的对象。只有对强放热反应, 绝热固定床反应器不能满足传热要求时, 才考虑列管式固定床反应器或流化床反应器; 只有当催化剂迅速失活需频繁再生或替换时才考虑移动床反应器或流化床反应器。

根据前述反应特征, 单段绝热固定床反应器显然不能满足催化剂使用温度的要求。但采用多段绝热反应器, 则可满足催化剂使用温度的要求, 因此没必要考虑列管式固定床反应器等结构较复杂的反应器。当采用四段绝热反应器, 总苯/乙烯的摩尔比为 7.6 时, 若各段乙烯进料量大体相等, 段间可用乙烯和少量苯进行冷激, 使各段进口温度控制在 380°C 左右, 每段反应器的绝热温升只有 30°C 左右。而且因大部分苯自一段加入, 各段的实际苯/乙烯摩尔比均可大于 20 这不仅有利于提高反应的选择性, 而且可延缓催化剂的失活。

但采用常规的多段绝热固定床反应器也有明显的缺陷。模拟计算表明, 当乙烯重时空速为 $1 \text{ g C}_2\text{H}_4/(\text{g cat}\cdot\text{h})$ 、反应压力为 1.7 MPa 时, 乙烯转化率达 99% 所需新鲜催化剂只有装填量的 10% 。即在反应器刚投入使用时, 90% 的催化剂对生成乙苯的主反应并无贡献, 但这部分催化剂将由于苯、乙苯、二乙苯等芳烃的作用而逐渐丧失活性。

在苯气相乙基化过程中, 催化剂床层的失活过程可用图 9.11 定性说明。图中小点的密度表示失活的速率。反应器进口处乙烯浓度最高, 所以乙烯引起的失活最严重, 随着乙烯逐渐消耗, 乙烯引起的失活逐渐减弱。由于反应器中苯大大过量, 以及在反应-分离系统达到稳定操作后, 反应器进出口二乙苯浓度基本相等, 所以苯和二乙苯引起的失活在整个

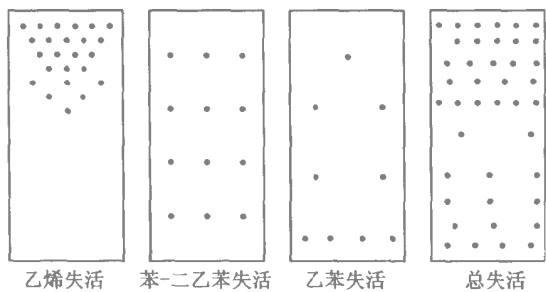


图 9.11 催化剂床层失活的定性说明

床层中可视为均匀。乙苯在反应过程中逐渐生成，所以乙苯引起的失活逐渐增强。由于乙烯对催化剂失活的影响比芳烃大得多，所以上层催化剂的失活速率大于下层，随着运行时间的增长催化剂严重失活的区域将逐渐扩大，反应区将逐渐下移，呈现典型的层次失活特征。芳烃引起的失活虽然比乙烯慢，但其积累效益仍不能忽略。模拟计算表明，在上述操作条件下，当反应器出口处的催化剂开始接触乙烯时，其活性已降低为初活性的 28%。

此外，由于二甲苯等甲基芳烃是串联副反应的产物，反应初期多余的催化剂还会使选择性降低。

为减轻反应器投入运行初期多余催化剂活性的白白丧失和对选择性的不利影响，合理的解决方案是：在投运初期，催化剂活性高时用较少的催化剂；当催化剂活性降低后，再逐步增加催化剂用量。对固定床反应器，最简单的增加催化剂用量的方法是增加催化剂床层高度。因此，可将部分催化剂在反应初期储存起来，不与反应物料接触，在催化剂活性下降后，再将它们投入使用。这种反应器被称为可变床层高度固定床反应器，其

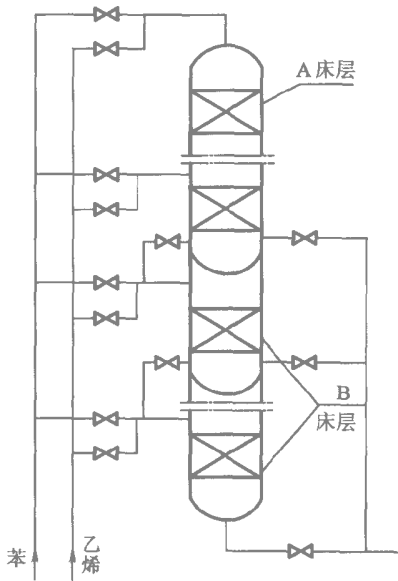


图 9.12 可变床层高度固定床反应器
结构示意图

结构示意图如图 9.12。

这种反应器由两种催化剂床层组成，A 床层在反应器开车时即投入使用，B 床层为 A 床层失活，不能达到规定转化率时才投入的备用床层。

A 床层和 B 床层都可以为单段或多段。

3. 变床层高度固定床反应器的性能

通过数学模拟，对常规固定床反应器和变床层高度固定床反应器的性能进行了比较。常规固定床反应器由 4 段 600 mm 的催化剂床层组成。变床层高度固定床反应器则由 4 段床层高度为 400 mm 的 A 床层和 2 段床层高度为 400 mm 的 B 床层组成，操作开始时仅 A 床层投入使用，当 A 床层的乙烯转化率小于 99% 时，备用的第一段 B 床层投入使用，当乙烯转化率再次降到 99% 以下时，将第二段 B 床层投入使用。

两种反应器的操作条件均为：空速 2 g 乙烯 / (g cat · h) 各段进口温度 380 ℃ 压力 1.7 MPa 苯 / 乙烯摩尔比 7.2。计算结果如图 9.13、图 9.14 和表 9.3 所示。

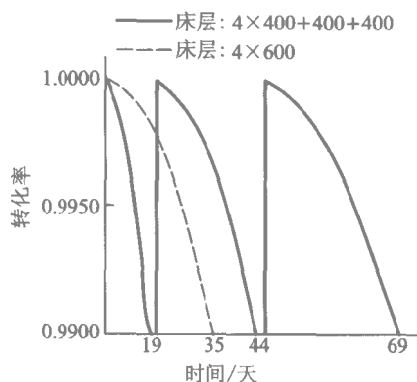


图 9.13 出口转化率随运行时间的变化

由图 9.13 和表 9.3 可见，常规固定床反应器转化率保持在 99% 以上的操作周期为 35 天，变床层高度固定床反应器 A 床层转化率大于 99% 的操作时间为 19 天，B1 床层投入运行后转化率大于 99% 的操作时间延长了 25 天，B2 床层投入运行后转化率大于 99% 的操作时间又延长了 25 天，即在催化剂总用量相同的条件下，变床层高度固定床反应器的操作周期比常规固定床反应器增加了近一倍。由图 9.14 和表 9.3 可见，在 19 天以前，变床层高度固定床反应器的甲基芳烃选择性始终低于常规固定床反应器，到第 19 天时，因 B1 床层投入使用，增加了新鲜催化剂，甲

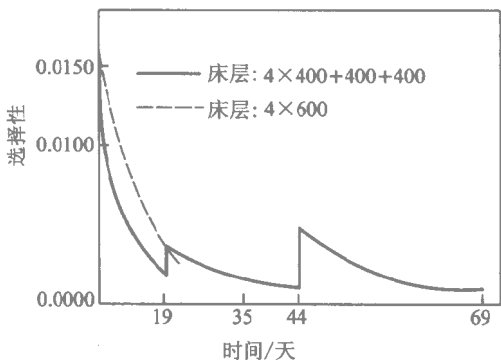


图 9.14 出口甲基芳烃选择性随运行时间的变化

表 9.3 两种反应器操作周期和甲基芳烃选择性的比较

项 目	常规固定床	变床层高度固定床		
		A 床层	A + B1 床层	A + B1 + B2 床层
操作周期/d	35	19	19 + 25	19 + 25 + 25
初始甲基芳烃选择性/%	1.56	1.19	0.36	0.37
二天后甲基芳烃选择性/%	0.69	0.46	0.32	0.20
十天后甲基芳烃选择性/%	0.30	0.18	0.22	0.18
最终甲基芳烃选择性/%	0.19	0.16	0.11	0.09

基芳烃选择性略高于常规固定床反应器。随着新鲜催化剂的失活，甲基芳烃选择性又逐渐下降。从整个操作周期看，变床层高度固定床反应器的甲基芳烃选择性显然较常规固定床反应器低。

根据上述分析 在 300 t 乙苯 / 年中试装置中采用了变床层高度固定床反应器。中试反应器内径 100 mm 共有 6 段催化剂床层 ,4 段为 A 床层 各装 2.4 kg 催化剂 床高为 400 mm,2 段为 B 床层 各装 1.87 kg 催化剂 床高为 350 mm 。中试反应器两个操作周期的运行结果如表 9.4 所示。

表 9.4 中试反应器的操作周期

操作周期/d	第一次运行	第二次运行
A 床层	11	10
+ B1 床层	21	25
+ B2 床层	16	14
总操作周期	48	49

虽然由于小试和中试催化剂的性能有差异（供应者不同），各段床层的实际运行时间和模拟计算结果有些出入，但各段床层的实际运行时间的比例和模拟计算结果很接近。由此可见，变床层高度固定床反应器的构想对延长苯气相乙基化反应器的操作周期起了重要作用。

参 考 文 献

[1] 李承烈 李贤均 张国泰编著. 催化剂失活. 北京：化学工业出版社, 1989

[2] 休斯 R 著. 催化剂的失活. 丁富新, 袁乃驹译. 北京：科学出版社, 1990

[3] Emmett P H, Brunauer S J. The Poisoning Action of Water Vapor at High Pressure on Iron Synthetic Amonia Catalysts. J Am Chem Soc, 1930, 52: 2682~2693

[4] Powell B R, Whittington S E. Encapsulation: A New Mechanism of Catalyst Deactivation. J Catal, 1983, 81: 382~393

[5] Froment G F, Bischoff K B. Non-Steady State Behaviour of Fixed-Bed Catalytic Reactors due to Catalyst Fouling. Chem Eng Sci, 1961, 16: 189

[6] Froment G F, Bischoff K B. Kinetic Data and Product Distribution from Fixed-Bed Catalytic Reactors Subject to Catalyst Fouling. Chem Eng Sci, 1962, 17: 105

[7] Szepe S, Levenspiel O. Catalyst Deactivation. Proc 4th Eurpean Symp Chem Reac Eng. Oxford: Pergmon Press, 1971: 265

[8] Levenspiel O. Rate from Experiment for Deactivation Solids. J Catal, 1972, 25: 265~272

- [9] Voorhies A. Carbon Formation in Catalytic Cracking. Ind Eng Chem, 1945, 37 : 318~322
- [10] Wojciechowski B W. A Theoretical Treatment of Catalyst Decay. J Can Chem Eng. 1968, 46 : 48~53
- [11] Ko A N, Wojciechowski B W. On Determining the Mechanism and Kinetics of Reactions on Decaying Catalysts. Prog Reac Kin . 1983, 12 : 201~262
- [12] Weekman V W. Kinetics and Dynamics of Catalytic Cracking Selectivity in Fixed-Bed Reactors. Ind Eng Chem Proc Des Devel . 1969, 8 : 385
- [13] Zhu K H, Wojciechowski B W. The Behaviour of Selectivity on Decaying Catalysts Tested in a Fixed-Bed Reactor. Chem Eng Sci . 1993, 48 : 1843~1849
- [14] Weekman V W, Nace D M. Kinetic of Catalytic Cracking Selectivity in Fixed, Moving and Fluid Bed Reactors. AIChE J . 1970, 16 : 397~404
- [15] 程迎生 朱开宏 倪进方 袁渭康 . 具有复杂失活机理的固定床催化反应器的动态行为 . 化学反应工程与工艺, 1988, 4(2):42~48
- [16] 倪进方 朱开宏 费志浩 . 变床层高度固定床反应器的分析 . 化学工程, 1993, 21, (3): 43~47
- [17] 朱开宏 倪进方 袁渭康 . 工业反应过程的开发方法 VIII 苯气相乙基化制乙苯固定床反应器的开发 . 石油化工, 1994, 23:306~312

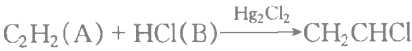
习 题

9-1 在一循环比足够高的循环反应器中研究不可逆催化反应 $A \rightarrow B$ 的动力学, 在恒定空时 ($\tau = 2 \text{ kg} \cdot \text{s/L}$) 和等温条件下获得如下结果:

运转时间 /h	1	2	4
转化率 x_A	0.889	0.865	0.804

已知反应级数为一, 失活为一级独立失活, 试利用上述数据确定反应速率常数和失活速率常数。

9-2 HCl 和 C_2H_2 在活性炭上负载的 Hg_2Cl_2 催化剂上进行反应制备生产聚氯乙烯的单体 CH_2CHCl :



在一转筐式反应器中研究该反应的动力学, 催化剂筐转速为 2500 rpm, 反应器内物料流型可视为全混流。已知反应温度 $T = 487\text{ K}$, 压力 $p = 101.3\text{ kPa}$, 催化剂装量 $m = 20\text{ g}$, 反应物进料流量 $q_V = 0.02\text{ m}^3/\text{min}$, 进料组成为 $y_{C_2H_2} = 0.12$, $y_{HCl} = 0.88$ 。由于 HCl 大大过量, 反应引起的体积变化可忽略。已知 $(-r_A) \propto c_A^{0.5}$, 试由下列数据求出反应和失活动力学表达式。

时间/h	0	3.7	7.2	10	15
p_A/kPa	4.052	5.572	6.888	8.307	9.421

9-3 在等温固定床催化反应器中进行一二级反应, 反应速率

$$-r_A = kc_A^2$$

$$k = k_0 e^{-7200/T}$$

开车时反应温度为 600 K, 随着催化剂活性下降, 逐步提高反应温度, 以保持出口转化率恒定, 至 4 周后停车再生时, 反应温度升至 800 K。若开车时催化剂活性视为 1, 停车时催化剂的活性为多少? 若催化剂失活服从一级独立失活, 计算催化剂的失活速率常数。

9-4 在一间歇反应器 (固相、液相均为间歇) 中研究可逆一级催化反应的反应动力学和催化剂失活动力学, 反应平衡转化率 $x_{Ae} = 0.5$ 。随反应进行, 反应器中反应物浓度变化如下所列:

t/h	0	0.25	0.50	1.0	2.0	(∞)
$c_A/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1.000	0.901	0.830	0.766	0.711	0.684

已知反应器容积为 1 L, 催化剂装量为 200 g, 试确定反应速率常数和失活速率常数。

9-5 在移动床反应器中, 若反应物流和催化剂逆流, 反应级数为二级, 催化剂失活为一级独立失活, 试推导反应器出口转化率的表达式。

9-6 在 730 K 温度下, 在一固定床反应器中进行异构化反应 $A \longrightarrow R$, 该反应为二级反应, 催化剂在反应过程中会逐渐失活, 反应速率可表示为:

$$-r_A = kc_A^2 a = 200c_A^2 a \quad \text{mol}/(\text{g cat} \cdot \text{h})$$

因为反应物和产物分子结构相似，所以 A 和 R 都会引起失活，失活速率可表示为：

$$-\frac{da}{dt} = k_d(c_A + c_R)a = 10(c_A + c_R)a \quad \text{d}^{-1}$$

反应器中催化剂装量为 1 t 操作周期为 12 天 进料为纯 A 在 730 K, 0 MPa 下进料浓度 $c_{A0} = 0.05 \text{ mol/L}$ 进料流量 $q_{nA0} = 5 \text{ kmol/h}$ 。

计算：

- (1) 操作开始时的转化率；
- (2) 操作结束时的转化率；
- (3) 12 天中的平均转化率。

后 语

本书作者从事化学反应工程的研究和教学工作多年,深感化学反应工程发展至今,已成为一门比较完整的学科,形成了其独特的理论体系。但也应看到,化学反应工程的理论通常是建立在简化的基础上,与实际过程相去甚远。例如,我们在研究一个反应过程时,往往假定是一个简单反应,有时甚至简化到 $A \longrightarrow B$ 这样在实际中几乎不可能遇到的反应。因而,在处理比较我们已学过的理论远为复杂的实际问题时,还需要我们具备能联系实际问题的复杂性,但从这些基本的化学反应工程知识找出简便的、可靠的解决问题的途径的能力。这种在掌握理论基础上的解决问题的技巧,就构成了人们常说的“方法论”。

我们的一些学生,虽然完成了化学反应工程方向的博士论文,能通过计算机进行一些复杂的偏微分方程的数值运算,但往往还会在一些基本问题的处理上束手无策,或犯一些不应犯的错误。析其原因,还是在于他们在掌握知识的深度方面和熟练运用知识的能力方面尚稍逊一筹。实际上本书的编写意图也正是希望能在解决这一问题方面前进一步。

在写完全书初稿以后,我们还是感到意犹未尽,因而萌生了再写一个“后语”的念头。这个“后语”,主要是写一些在前面各章的系统叙述中难以写入,或不宜穿插的带有一些共性的观点,或者说是对一些基本概念的补充:一些理解上和方法上的补充。

1. 速率过程和特征时间

化学过程在很多方面表现出速率过程的特点。我们几乎处处时时都在讨论速率,因为没有速率,过程就失去了它的实际意义。

以间壁传热为例,流体从管外向管壁传热,热量通过外壁导向内壁,再传给管内流体。这一过程是由三步传热过程所构成的,因而又称串联过程。

对于这样一个串联速率过程,如果是定常的,则每一步传热过程速率相等,没有孰快孰慢之分,只有热阻大小差异。内外流体的温差决定了传热总推动力,而各步所分配到的温差是由热阻大小决定的。热阻大的温差大,热阻小的温差小,热阻大的是传热这一速率过程的控制步骤。我们

通常为了简便而说的这一步慢那一步快，至少是一种不严密的说法，因为每一步速率都相等。因此，如果要比较过程速率的快慢，必须是在同样推动力的前提下才是合理的。或可用我们后面讨论的特征时间来表示速率：小的特征时间表示速率高，大的特征时间表示速率低。特征时间基本上排除了强度因素（本书中主要指浓度和温度）的影响；只有对于非线性过程，强度因素才影响特征时间。

1.1 催化反应——一类串联速率过程

在化学反应工程中串联速率过程也十分常见。反应物从流体主体向催化剂外表面传递，然后通过催化剂内部孔道在催化剂内传递，主要在内表面进行催化反应。反应产物则以相反的方向向外传递，到达流体相主体。如果反应伴有热效应，则视反应为吸热或放热，决定传热方向。对于气液反应或气液固反应，所表现出的串联速率过程从原则上看也是类同的。即使是均相反应，实际上也有类似问题，只是看不到相界面而已。最根本的一点就是各步分配到的推动力是取决于其阻力的。

对于化学工程师来说，重要的是了解串联过程中的哪一步是控制步骤，进而可以设法研究减少这一控制步骤影响的途径，使这一速率过程趋向合理。当然有时我们也会有意识地促成某一步为控制步骤而使其对过程有利，如一些部分氧化反应，氧更有利于副产物的形成，这时控制催化剂表面氧浓度就有利于反应的选择性。

既然是关于速率过程的学科，速率就是一个关键因素。速率必然涉及时间，或者说是在单位时间内传递的热量、物质，消失的反应物或生成的产物。为了能将上面说到的串联速率的各步骤的相对关系作一个定量的描述，我们常常引入特征时间的概念。对于化学反应工程，有几个特征时间是有特别重要意义的：

扩散时间	$t_D = \frac{L^2}{D_A}$
传热时间	$t_\lambda = \frac{\rho c_p L^2}{\lambda}$
反应时间	$t_R = \frac{c_{A0}}{k c_{A0}^n} = \frac{1}{k c_{A0}^{n-1}}$

除此以外尚有物料的停留时间 τ_{res} 。它虽不是速率过程的特征时间，但却代表了一种流动特征：

停留时间	$\tau_{\text{res}} = \frac{V_R}{q_V}$
------	---------------------------------------

上面几个特征时间物理意义可解释为： t_D 为组分 A 的分子扩散途径 L

长度所需的时间；与扩散时间类似， t_λ 为热量通过传导 L 长度所需的时间； t_R 则代表了反应速率的一个特征。如为简单反应 $A \rightarrow B$ 反应为 n 级 反应时间 t_R 应看作物系中可能的最高浓度 c_{A0} 与可能的最高反应速率 $k c_{A0}^n$ 之比。显然，特征时间长的过程，就是我们在非严格意义上所说的‘慢’过程。

我们从串联速率过程的观点来观察特征时间，问题就更为清楚。以气体在颗粒状固体（为简单计，此处假定为球形颗粒）催化剂表面进行反应为例，系由催化剂外部传递（以及在外表面的反应）和催化剂内部过程（传递和反应）构成。这两过程的特征时间可见表 1。

表 1 催化剂内外传递和反应的特征时间

	催化剂外部	催化剂内部
(1) 反应时间	$t_R = \frac{1}{k c_{A0}^{n-1}}$	$t_R = \frac{1}{k c_{A0}^{n-1}}$
(2) 传质(扩散)时间	$t_{De} = \frac{1}{k_g a} = \frac{L}{k_g}$	$t_{Di} = \frac{L^2}{D_e}$
(3) 传热时间	$t_{\lambda e} = \frac{\rho c_p L}{h_f}$	$t_{\lambda i} = \frac{\rho c_p L^2}{\lambda_e}$

1.2 几个有关特征时间的认识

对一个串联速率过程几个组成步骤的速率，只有在同一个推动力的前提下进行比较才有意义，才能辨别其相对大小。特征时间是以过程可能的最大推动力为前提的：反应时间以系统中的最高浓度计（对催化反应为气相主体中反应物浓度），外部传质时间以外表面浓度为零，内部传质时间以外表面浓度与主体浓度相等为基础。

(1) 反应时间的定义为系统中反应物 A 的最高浓度（此处为气相主体中 A 的浓度 c_{A0} ）与可能的最高反应速率之比。如后者以幂函数动力学表示，即为 $r_{A0} = k c_{A0}^n$ 则 $t_R = \frac{1}{k c_{A0}^{n-1}}$ 。以最高浓度 c_{A0} 作为基准是为了在统一的推动力基础上进行比较。

(2) 催化剂外部传质的特征时间定义为 A 的最高浓度 c_{A0} 与可能的最高外部传质速率之比。当催化剂外表面 A 浓度为零时传质速率最高，即为 $k_g a c_{A0}$ 因而有 $t_{De} = \frac{1}{k_g a}$ 。L 为催化剂的某一几何特征长度，可为

直径或半径；a 为单位催化剂体积 V_p 的外表面积 S_p 无疑 $a = \frac{S_p}{V_p} \propto \frac{1}{L}$ 。

如颗粒为球状 则有 $L = \frac{R_p}{3}$, 或 $\frac{d_p}{6}$ 。

(3) 反应物 A 在催化剂内部的传质应理解为通过一定距离的扩散。因此, 内部传质的特征时间应定义为催化剂特征长度 (半径或直径) 的平方与有效扩散系数 D_e 之比, 即 $t_{Di} = \frac{L^2}{D_e}$ 。

(4) 催化剂外部与内部传热的特征时间与传质的特征时间完全相对应, 所不同的是引入了表征热容的密度与比热容。

(5) 可以看到所有的特征时间, 除非线性 (非一级) 反应的反应时间外, 均与过程的推动力无关。当 $n = 1$ 时 即线性反应的 $t_R = \frac{1}{k}$, 与浓度无关。传质与传热为物理过程, 均为线性过程, 其特征时间与浓度和温度无关。

讨论特征时间的目的是为了了解串联过程中各步速率的相对关系。表现在几个化学反应过程的重要的量纲为一数实际上只是有关过程特征时间之间的关系。

1.3 特征时间与量纲为一数

化学工程中量纲为一数是常用的, 因为这些量纲为一数反映了相互影响的因素之间的制约关系, 有明确的物理意义, 如 Re 为惯性力与粘性力之比, 因而其数值也决定了流动阻力系数。下面将要讨论的是化学反应工程中涉及的几个量纲为一数实际上是几个互为制约的特征时间之比。

(1) 以一级反应为例, 外部的传质时间与反应时间之比为, $Da_{II} = \frac{t_D}{t_R} = \frac{k}{k_g a}$, 这是一个常见的 Damköhler 数。当 $Da_{II} \rightarrow \infty$ 说明传质时间远大于反应时间, 催化剂外表面浓度 $c_{AS} = 0$, 此为快速反应。当 $Da_{II} \rightarrow 0$, 表面反应时间远大于传质时间, $c_{AS} = c_{A0}$ 此为极慢反应。

(2) 内部的传质时间与反应时间之比为 $\phi^2 = \frac{t_{Di}}{t_R} = \frac{kL^2}{D_e}$, 其中 L 常以催化剂颗粒半径 R 代之。 ϕ 为熟悉的 Thiele 模数。当 ϕ 很大, 表明内扩散影响十分显著, 内部传质严重影响了表观反应速率。当 $\phi = 0$ 表明内扩散影响可以忽略, 整个催化剂颗粒内反应物 A 的浓度等于外表面浓度 c_{AS} 。

(3) 内部传质时间 t_{Di} 与外部传质时间 t_{De} 之比, 此即为通常所称的传质 Biot 数, 以 Bi_m 表示:

$$Bi_m = \frac{k_g L}{D_e}$$

它实际上反映了内部和外部反应物 A 的浓度梯度之比。当 $Bi_m \rightarrow \infty$ ，内部传质极慢，梯度在内部，而外部的梯度几乎为零。要使反应的表观速率提高，关键是要改善内部传质。采用小颗粒会是一个有效手段。反之， $Bi_m = 0$ 则表明外部传质控制。

与其相类似的是内部传热时间 $t_{\lambda i}$ 与外部传热时间 $t_{\lambda e}$ 之比，此即为通常所称的传热 Biot 数：

$$Bi_h = \frac{h_f L}{\lambda_e}$$

$Bi_h = 0$ 为外部传热控制。

(4) Bi_m 表示内部和外部传质时间的相对关系， Bi_h 则为内外传热时间的相对关系。它们二者之比为（见第四章）：

$$\frac{Bi_m}{Bi_h} = \frac{t_{Di} \cdot t_{\lambda e}}{t_{De} \cdot t_{\lambda i}}$$

上式反映了 t_{Di} 和 $t_{\lambda e}$ 的等位关系。显然， $\frac{Bi_m}{Bi_h}$ 只与系统的物理性质有关，与反应过程没有直接联系。由于传热与传质之间的类似性，可以用 j 因子将 k_g 与 h_f 联系起来：

$$j_D = \frac{k_g Sc^{2/3}}{u} = \frac{h_f}{c_p \rho u} Pr^{2/3} = j_H$$

因而可以得到：

$$\frac{Bi_m}{Bi_h} = \frac{\lambda_e}{D_e c_p \rho Le^{2/3}}$$

式中 Sc 为 Schmidt 数， Le 为 Lewis 数， $Le = \frac{Sc}{Pr}$ 。我们在第四章中已说明，对某一 $\frac{Bi_m}{Bi_h}$ 值，外部温差与总温差之比在一定条件下亦已确定。在常见条件下，气固相催化反应体系的 $\frac{Bi_m}{Bi_h}$ 多见于 $10 \sim 10^4$ ，由此也可解释气固相催化反应的温差主要是在催化剂外部，而液固体系的 $\frac{Bi_m}{Bi_h}$ 多在 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ 范围，其差别甚为明显。

特征时间的概念含义广泛，如气液相反应的 Hatta 数 Ha 也反映液相传质时间 t_D 与反应时间 t_R 之比

$$Ha^2 = \frac{t_D}{t_R}$$

这在第六章中也有叙述。

2. 模型方法

数学模型化方法是化学反应工程的主要研究方法，应用模型方法的必要性是由于反应过程所表现出的很强的非线性性质。

模型方法的重要性尽人皆知，人们学得不少，在研究工作和开发工作中用得也不少，但在掌握模型方法应用的技巧方面往往还存在一些问题。这种现状，可能是由于对模型方法的理解和观念方面的一些不足造成的。

2.1 模型方法的适用性和实用性

模型化是一种方法，就像其他方法如实验方法一样，各有其适用场合，但也绝不是万能的和一成不变的。简言之，模型化是建立一定的数学方程式，用来描述某一种或数种实际过程定态或非定态的行为。模型化的目的大体是用于分析、预测、设计和放大，以及控制等。应该说预测反应过程的行为是模型化的核心。有了预测能力，各种应用的目的大体都可以达到。

模型结构和模型参数为构成模型的两个主要要素。我们常见的模型结构有偏微分方程、常微分方程和代数方程，以及它们的变异形式。在实用中我们常常遵循一些经典的模型，这些模型有时可在文献中找到（如描述轴向扩散的扩散模型，描述反应物在催化剂内部分布的内部扩散 - 反应模型，描述非均相催化反应动力学的双曲型模型等），并不需要我们另行建立。我们常常遇到的问题是验证或筛选可用的模型，并确定在我们所需条件下的模型参数。在很多场合下，模型参数的确定是一个比模型结构确定更为困难的问题，这一困难常造成模型化方法在应用中的限制。

反应工程领域大体涉及两类模型：反应动力学模型（包括本征和表现）和反应器模型（包括定态和非定态）。这两类模型有一个基本的不同点：反应动力学是化学反应特征的一种表现，理应与反应器的构型和流体的流动等物理因素没有直接联系，反应器内的流动等传递条件只有通过浓度和温度才对反应动力学产生影响，因而可以理解为反应动力学模型不应受到反应器的构型及几何尺寸的直接影响。反应器模型则不同。即使是相同的构型，不同的尺寸大小可能对模型结构提出不同要求，尤其是

模型参数，在几何尺寸不同时可以有很大出入，而这一参数随尺寸的变化通常是难以预计的。例如，小型反应器中的轴向返混可以用扩散模型来描述，其轴向扩散系数可以由实验测定。但在预测一个放大后反应器的行为时会有明显的不确定性。放大后环流效应可能会使扩散模型是否适用成为疑问，如仍沿用扩散模型，则其放大后的轴向扩散系数的确定就很可能成问题。

要解决这个问题，可以通过建立大型的（尺寸相当于或略小于待定系统，但有模拟意义的）装置，用模拟物系（常用的是水和空气）进行冷模实验。大型冷模实验研究有别于通常所理解的化学反应工程研究，但也需要专门的经验和知识。

读者用数学模型研究化学反应过程，将会对模型方法形成一个清醒的认识。我们必须充分意识到模型方法的独特作用和对反应工程学科的极大的推动，也应看到在不同场合下模型方法的不同的限制。合理的模型对分析过程各有关因素的影响无疑是很有有效的。在有实用意义的定量预测方面，数学模型可能会有一些限制。例如，用扩散模型来预测物料的返混就会有一些限制。笼统地说，扩散模型并不很适于长径比不大，或流速不高，也即返混较大的情况，并且其轴向扩散系数的确定也较困难。所以在实用中，很少用扩散模型进行定量预测。与其相反的是催化剂内部扩散—反应模型。有效扩散系数作为一个模型参数是易于确定的，且并不随反应器放大而变。这一模型的实用价值非常明显。我们在这里提出这个问题，是为了提请读者注意形成对模型化方法适用性及局限性的认识。

2.2 模型化方法及关于相应实验的思考

反应器模型可以从不同的视角予以分类：机理和经验，定态和非定态，代数方程型和微分方程型，分布参数型和集中参数型，线性和非线性等。从分类开始认识模型方法无疑是正确的，因为分类不仅仅限于分类学上的意义，更重要的是可以帮助我们了解模型方法的全局。

任何模型都体现了对实际过程的简化，简化是模型建立的基础。有时某种简化孤立地看可能是不合理的，甚至可能是荒唐的，但对于特定的前提，这种简化却是允许的，甚至是必要的。例如，多管壁冷式固定床反应器的一维模型假定床层没有径向温度和浓度分布，这显然是一个与实际情况相去甚远的简化。但是对于一些应用场合，如过程控制，这一简化是常用的。简化到何种程度，则需视模型化的目的和确定参数的可用手段而定，并在很大程度上取决于研究人员的经验。

模型建立的另一个基础是过程的分解。分解至少与简化同样重要。

事实上,简化和分解是不可分割的。在反应工程中最重要分解体现在物理过程(流动、传热和传质)与化学反应过程的分解。例如,本书中式(2.38)等号两侧描述的正是分解后的物理过程和化学反应过程。当然在分解后必须综合,否则前者也是残缺的。

模型方法与实验方法同样重要,且关系密切。一位训练有素的研究人员应既懂模型,又懂实验,且能充分融合两者的精髓,以解决研究中的问题。

(1) 模型的构思应以实践为基础。实验现象为模型结构提供基本思想。

(2) 模型的结构应考虑到与用实验手段获取模型参数的能力相一致。如果建立一个理论上合理的模型,能充分描述实际过程,但它所包含的众多模型参数不能实验获取,则不能认为这是一个适用的模型。反之,如果一个简单的模型虽然与实际过程有一定程度的“失真”,但参数获取简捷可靠,则这个模型不失为一个实用的模型。模型的建立应充分考虑其参数获取的现实性。

(3) 对一个过程可能建立数个竞争模型,而最后选用哪个模型还需进行实验鉴别,或称筛选。在反应动力学模型化过程中尤常见需用实验筛选模型的情形。可以通过专门的实验进行模型筛选,然后进行参数估计。当定态的实验无法筛选出合适的模型时,可以考虑采用非定态条件下的实验,因为在不少场合,非定态的实验更有利于模型的筛选^[1]。

(4) 模型参数可分两类,一类有独立的物理-化学定义,可以在实验条件具备时单独进行实验测定,如某气体反应物的分子扩散系数;另一类是在模型建立过程中派生而得的,反映了过程的某些综合的特性,如扩散方程中的轴向扩散系数,它是流动、物系物理性质、设备几何尺寸等多种因素的综合。后一类参数通常不能单独测定,而且脱离了模型,就谈不上什么物理意义。

对于模型中出现的前一类参数,我们应完全利用实测数值(实验测定的或文献中报导他人测定的)。至于后一类参数,其物理意义是相对“模糊”的,一般只能通过一些宏观的实验并通过模型参数估计而得。这类参数是对模型必要的补充,是十分常见而且很有应用价值的。但必须充分认识到这类参数的本质和使用条件,注意避免一般化。

(5) 模型参数的确定通常是模型化方法中的大问题,也是妨碍模型方法广泛应用的重要障碍。为了使模型实用化,模型建立应注意参数确定尽可能简便和省时。模型的结构通常极大地影响获取参数的工作量。我们认为,为了使模型实用化,最好尽可能减少参数数量,也应使获取的

参数尽可能可靠。例如对一个固体催化的气相反应，我们可以测定其本征动力学（消除内外扩散影响条件下），并根据催化剂粒度及所测定的有效扩散系数等计算效率因子，获得表观动力学。我们也可根据已选定的催化剂原粒直接测定其表观动力学。我们认为后者更为直截了当，测定更为省时省钱。当然，两类参数确定都涉及不少实验设计和规划的技巧。

(6) 我们常常注意到一些对数学有兴趣的研究工作者对复杂模型的偏爱。他们可能会认为，只有研究复杂的数学模型和先进的数值分析方法才能体现他们的学术水平。但是我们认为这并不是一种值得鼓励的指导思想。因为模型是为了达到某种研究意图采用的方法，以能实现这种意图为前提，模型应该越简单越好。所以在模型研究中，我们并不鼓励过多研究通用的模型（当然如果目的是研究模型的通用理论和一般方法时除外）。我们提倡模型研究的针对性，即尽可能地贴近实际过程和模型化的目的，尽可能地使模型的结构和参数的获取简化（显然这两者是有联系的）。

所谓贴近实际过程，是指利用对象过程的一些特殊性使问题简化。本书作者所在的华东理工大学联合化学反应工程研究所曾有很多成功的实际案例^[2]。例如，反应过程本身必然呈现很多非线性性质，但按工业实际，操作只可能是在一个相对狭小的范围内进行。在这一十分有限的范围内，一个总体上看是非线性的问题就可以作为一个线性问题来处理，从而使问题大为简化，就像观察一条曲线在一个小区间内的规律，通常可以近似为一段直线而不导致重大误差。例如，朱中南等^[3]曾将一个本应以一组微分方程来表述的反应器模型简化为一组代数方程，参数获取快捷简便，模拟精度很高，使开发过程周期大为缩短。

如果要小结一下本节的主要思想，应该说模型研究者更应注意模型的针对性，以及更应注意对象过程的特殊性并予以充分利用。

2.3 模型和参数的不确定性

任何模型必须是建立在对实际过程简化的基础上，简化必然带来与实际过程的偏差，所不同的只不过是偏差大小而已。因而任何模型都必然存在对实际过程描述的某些不确定性（正的或负的偏差）。模型参数或从计算获得，或从经验（如操作数据）获得，但主要的是从所规划的实验获得。这种获得的过程也不可避免地导致一些与实际情况的偏差，也就是参数也存在一些不确定性。由此可见，不论研究人员和设计人员如何经验丰富，知识渊博，这些不确定性是不可避免的。所不同的是，有经验的研究人员可以把这种不确定性尽可能地减少。更何况工业生产的现场又会增添一些其他方面的不确定性，如原料的变化、上游生产流程的参数

动、市场和价格因素等，这是一些在原本已有的模型和参数的不确定性之外始料不及的不确定因素。

既然这些不确定性是不可避免的，工业生产的现场操作就需要一些在不同程度上弥补的对策。好在利用化学反应器作为关键生产装置的过程工业的一个特点是存在一些可调的操作变量，如温度、压力、流量等，这给了我们上述不确定性降低的余地。现场调优是一种常用的弥补方法，即以建成的工业反应器的实际操作状况为基础，以一定的搜索方法进行优化搜索，以获得较好的操作条件。调优并不依赖于曾用于该反应器开发的已有模型（如果有的话），而是通过建立纯属经验性的模型进行调优。调优法是实用的，但调优过程无疑需要一个相当长的时间，且结果不能用于外推，或只能在相当有限的范围内外推。

在控制技术和计算机技术已相当普及的今天，对建成的工业反应器进行在线优化不失是一条现实的途径。在线优化可以采用已用于该反应器开发所用的模型，也可以建立一个新的机理性或经验性的模型，或采用一种把这两者复合起来的模型，在运行过程中不断地更新参数并使得反应器在优化条件下操作。这样既可以部分地弥补模型不确定性和参数不确定性所造成的问题，也可以为始料不及的现场不确定因素的干扰提供适当的对策。

3. 原理的应用和应用中的方法论思考

发展至今，化学反应工程学科已形成相当完整的理论体系，包括原理和方法，但这当然并不是说其理论体系已完美无缺，不需要进一步的深化和拓展。然而值得指出的是化学反应工程的理论和方法主要是建立在简单反应的基础上，但大量的实际问题往往涉及复杂的或十分复杂的反应系统。虽然研究工作者经过长期努力，提出了一些用于复杂反应系统的处理方法，如集总方法等，但毕竟还有不够之处。这是由于实际反应过程实在过于复杂，人们至今所具备的手段尚嫌欠缺。另外，也应提出一个问题，就是我们在现阶段掌握的理论和方法，有没有可能来解决我们面临的复杂的现实反应过程课题。事实是，应用已有的反应工程的原理，是有可能来解决多数复杂的反应过程课题的。这里要强调的是，原理的应用绝不应是生硬的。原理提供的是我们思考的基础，在实用中应十分重视原理应用中的方法论问题。

应用化学反应工程原理无非是解决两类问题，一类是基础性和探索性的，一类是应用性和开发性的。不论是哪一类问题，盲目地，生硬地搬用反应工程的原理一般是难以奏效或效果欠佳的。我们认为，特别重要

的是首先应对所研究的过程有一个概括的认识（可用计算或实验，或两者并用）再决定系统的研究方案。图 1 和图 2 分别概括了作者所在的华东理工大学联合化学反应工程研究所同仁们经常使用的两类方法。

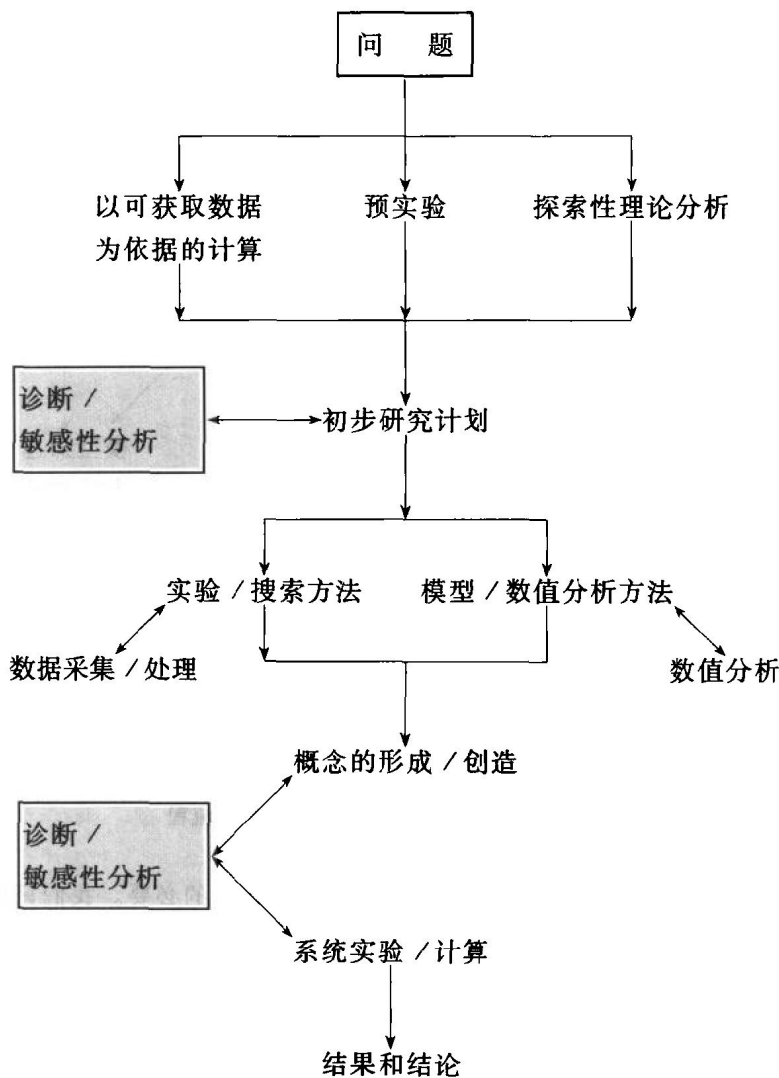


图 1 主要用于基础性和探索性研究的工作流程

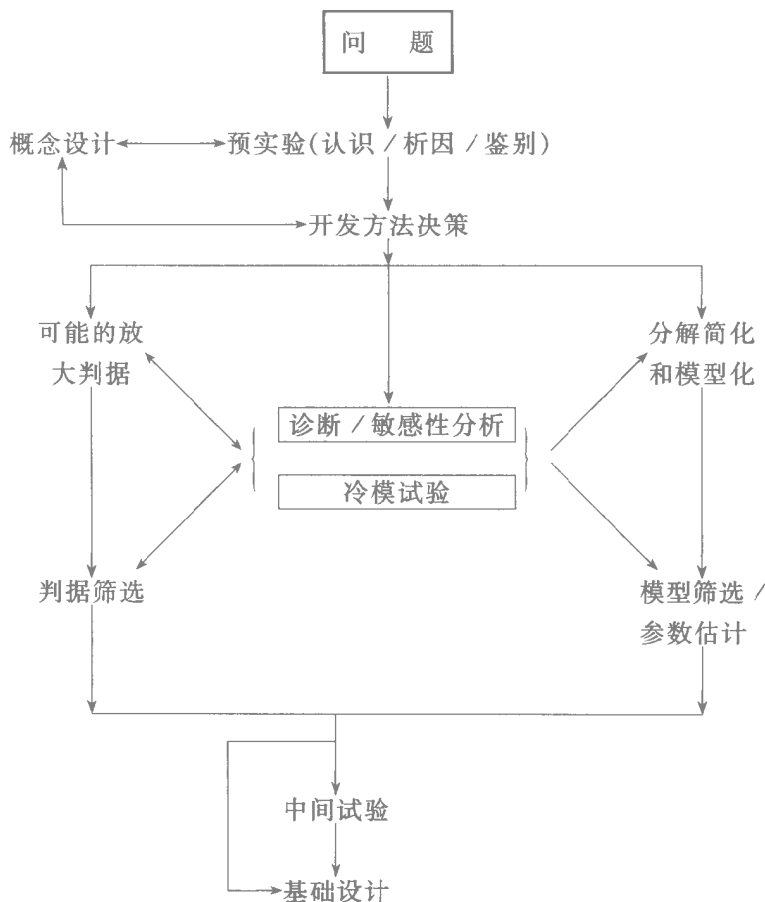


图 2 主要用于应用和开发任务的工作流程

这两图所示的工作方法详情似已无进一步解释的必要。我们只想对其要旨作几点补充说明：

(1) 课题上手就进行系统实验并不是一种好的工作方法。首先应该通过一些简便的方法来认识一下所研究的反应过程有什么特征。可以通过查阅文献，经验判断，或通过一些非常简单的实验（称之为预实验）来实现这一步^[4]。这些实验可以只是定性的，如鉴别影响过程的控制因素是什么，反应速率的大致范围，副反应大致在何种条件下生成等。

(2) 通过预实验，对过程有了一个概括性的认识，则进而拟定研究计划或开发工作的策略。对开发来说，重要的是通过预实验确定下一步是建立一个简化模型，通过实验获取模型参数，然后再行设计计算，还是选

定少数过程的判据（判据数越少越好，通常以一个为最好），从实验获取满足这些判据的操作条件，并作为开发依据。例如液液两相搅拌釜式反应器开发中，实验发现分散相液滴直径是惟一需满足的判据。放大过程只需要通过（冷模）实验来保证液滴直径小于这一判据数值即可。这种选取判据作为开发依据通常是在过程复杂、模型化困难时采用的。

（3）上面两图中均用阴影部分突显了诊断和敏感性分析在工作流程中的作用。诊断和敏感性分析不断与各研究阶段进行信息交换，无疑表明将各现象和结果进行诊断和敏感性因素的分析是特别重要的。我们还将讨论敏感性因素。诊断实际上是对现象和结果所反映的事实的判断，或根据诊断结果决定下一步工作。这是避免我们的工作被一些表面现象所左右的重要环节。

（4）系统实验的目的与预实验有所不同。系统实验主要是为了取得数据。预实验的目的则是：为了认识反应过程的特征，如浓度对速率的大致效应；为了剖析某些现象的生成原因，如某一副产物是通过串连反应还是通过平行反应产生；为了对我们已形成的认识作是否的鉴别，如判别传质是否是影响选择性的主要因素等。对于应用和开发工作，如有必要安排中间试验，需注意中间试验绝不仅仅是为了观察规模效应，而应该精心策划其试验内容，通过中试验证模型的可靠性和参数的合理性，或是验证所选用判据的平稳性。

上面提到了诊断和敏感性分析问题，按作者的理解，敏感性分析是化学反应工程原理的核心。化学反应工程的原理为分析哪些参数和变量对反应结果有敏感的影响而哪些则没有提供了指导。当然介于其间的还有一些。对敏感的因素我们必须认真对待，对不敏感的则不妨暂忽略之。例如我们研究的反应系统有 A、B 两反应组分，如 B 大大过量，很可能 B 的浓度对于反应速率没有影响，我们只需研究 A 浓度的影响即可。至于 B 的浓度是否确实没有影响，我们只需有意识地组织少数几个实验进行验证即可。

敏感性分析可以通过模型计算，也可以通过组织有针对性的实验获得。壁冷多管固定床反应器的参数敏感性是一种典型的敏感性分析。对于强放热反应进料中反应物浓度和壁温影响都相当敏感，且尤以壁温为甚。

更简便的方法（可能也是更可靠的方法）是用实验搜索敏感性因素的存在范围。以催化反应为例，气体反应物通过固体催化剂层，要观察各种条件对内外扩散的影响。在空速不变的条件下，逐步提高气速并测定反应速率。在起始阶段气速对表观速率有显著影响，然后影响趋于缓和，当

气速达到相当数值,其影响几乎可以忽略。这一现象体现了气速从敏感到不敏感的转变。如果保持气速在某一数值以上,它就是一个不敏感因素,或者说,它的影响就可不予以考虑。与此类似,为了消除内扩散影响,可以将催化剂颗粒破碎至一定程度。进一步的破碎,已不会对反应结果产生敏感的影响,这时催化剂内部扩散效应基本已经消除,颗粒直径已不是一个敏感因素。

当然可以通过计算来寻找敏感条件,但实验方法无疑是更为可靠和直截了当的。通常人们愿意用实验方法。

诊断在很大程度上依赖敏感性分析的结果。敏感性分析帮助我们去伪存真,去粗存精。

以上我们讨论了三个涉及到与化学反应工程各部分都有关系的问题,作为本书的后语和终结,供读者在读完本书各章后参考。我们感到作为后语,篇幅已经太长,但作为横贯各章内容的几个观点,似乎还意犹未尽。我们抱憾地在此搁笔,希望能在其他场合,与读者继续就这些观点作更深入的讨论。

参 考 文 献

- [1] Kobayashi H, Kobayashi M. Transient Response Method in Heterogeneous Catalysis. *Cat Rev Sci Eng* . 1974, 10(2): 139~176
- [2] 陈敏恒,袁渭康. 工业反应过程的开发方法 I: 开发的方法论问题. *石油化工*, 1994, 23: 170~172
- [3] 朱中南 吴民权 张浩. 工业反应过程的开发方法 II 负压法乙苯脱氢绝热反应器的开发. *石油化工*, 1994, 23: 173~181
- [4] 陈敏恒 袁渭康. 工业反应过程的开发方法. 北京 化学工业出版社, 1985